

模拟加工对胡萝卜中毒死蜱残留的影响

卢劲晔¹, 顾蓓蓓^{2*}

(1. 江苏农牧科技职业学院, 江苏泰州 225300; 2. 泰州出入境检验检疫局, 江苏泰州 225300)

摘要 [目的]研究模拟加工对胡萝卜中毒死蜱残留的影响。[方法]选择胡萝卜为研究对象,采用田间喷药、实验室内模拟加工和气相色谱检测的方法,研究水洗、漂烫、脱水烘干、盐渍和冷冻等加工处理对胡萝卜中毒死蜱农药残留量的影响。[结果]水洗前处理清洗步骤能有效去除胡萝卜中毒死蜱的残留,其中先浸泡再流水冲洗的效果最好。盐渍处理对农药残留呈现不同的变化规律,盐渍处理1 d可降低中毒死蜱残留,随着盐渍时间的延长,农药残留量显著升高。中毒死蜱残留受烘干的影响较大,烘干处理能有效去除中毒死蜱残留,而冷冻处理后因加工失水胡萝卜中毒死蜱的残留有升高的趋势。[结论]该研究结果对于企业和监管部门降低中毒死蜱使用风险值,并保证出口胡萝卜制品安全具有积极的意义。

关键词 胡萝卜;模拟加工;中毒死蜱;残留

中图分类号 TS207 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)29-0075-03

Effect of Simulated Processing on Chlorpyrifos Residue in Carrot

LU Jin-ye¹, GU Bei-bei^{2*} (1. Jiangsu Agri-animal Husbandry Vocational College, Taizhou, Jiangsu 225300; 2. Taizhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Taizhou, Jiangsu 225300)

Abstract [Objective] The aim was to study effects of simulated processing on chlorpyrifos residue in carrot. [Method] With carrot as object, by field spraying, simulated processing and gas chromatographic detection method, effects of washing, blanching, dewatering and drying, salted and freezing on chlorpyrifos residue in carrot were studied. [Result] The results indicated that the washing pretreatment can effectively remove chlorpyrifos residues in carrot, and the effect of first soak and then rinse is the best. The residues of chlorpyrifos showed different changes during salted processing. The residue of chlorpyrifos decreased treated by salting for 1 day, with the extension of the salted processing, the amount of chlorpyrifos residue was significantly increased. Drying treatment can effectively remove chlorpyrifos residues, while the freezing treatment processing the residue of chlorpyrifos increased as the result of dehydration of carrot. [Conclusion] The results are able to decrease the pesticide risk and will be positive to carrot products export safety.

Key words Carrot; Simulated processing; Chlorpyrifos; Residue

我国是蔬菜种植大国,每年大量的蔬菜加工制品出口至日、韩、欧、美等发达国家和地区。农产品的生产和储藏过程中不可避免地会大量使用到农药,过量使用或者使用难降解的农药,不仅会对人体健康造成严重影响,而且会对生态环境造成威胁。近年来,我国因农药超标被发达国家检出而遭遇退货的事件屡见不鲜。研究表明,不同的加工过程可能改变农产品中农药的原先存在形式。残存在农产品中的农药经过加工后可能发生挥发分解,从而使农药浓度降低,但也可能因水分含量的降低使农药浓度升高甚至产生毒性更强的代谢产物^[1-3]。

目前,无论生产企业还是监管部门对残留农药的风险评估大多是建立在初级农产品上,而对加工方式对农药残留量变化的影响研究较少。联合国粮农组织也提出应充分研究加工工艺对食品中农药残留量和去向的影响,并结合加工因子来修正农药的膳食暴露评估^[4-5]。对出口企业而言,充分考虑加工因子对农药的影响有助于合理制定自检自控计划,确保出口农产品的质量安全。笔者以胡萝卜为研究对象,采用田间喷药和实验室内模拟加工的方式,研究水洗、烘干脱水、盐渍、冷冻等加工处理对胡萝卜中毒死蜱残留量的影响,旨在为出口企业及监管部门制定原料自检自控限量值提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器 胡萝卜由江苏兴化脱水蔬菜种植基地提供。40% 毒死蜱乳油,为江苏百灵农化有限公司产品;毒死蜱标准品,纯度99%,由国家标准物质中心提供;毒死蜱在35℃下的溶解度为2.0 mg/L,蒸汽压为2.52 MPa,辛醇/水为5.27,日允许摄入量为0.01 mg/kg,最大残留量为0.10 mg/kg。石墨化炭黑/PSA固相萃取柱,6 mL,填充物500 mg/500 mg,为德国CNW公司产品。

气相色谱仪配FPD检测器(Agilent 6890N);自动进样器;进样瓶;微孔滤膜;旋转蒸发器;涡旋混合仪;恒温水浴锅;氮吹仪;旋转蒸发器。

1.2 田间试验 选取隔离的胡萝卜种植基地,面积约为30 m²,划为隔离的试验小区,小区面积为2 m×3 m。试验前对该基地进行毒死蜱的本底检测,结果发现未检出。为保证后期能检测到目标农药,使用40%毒死蜱(乳油)按照农药说明书设置推荐剂量(0.04 g/m³)和3倍推荐剂量(0.12 g/m³)对种植的胡萝卜进行处理,每个处理设3个重复小区,并设置对照区。采用多次施药1次采样的方法,施药2次,在距离收获期10 d第1次施药,间隔7 d后第2次施药,3 d后收货样品。

1.3 模拟加工试验 从采集的样品中随机挑选无病虫害和机械损伤的样品进行加工试验。采用常见的模拟加工方式,包括水洗、漂烫护色、脱水烘干、冷冻、盐渍处理。其中,水洗包括自来水浸泡和自来水流水冲洗;漂烫护色是将胡萝卜浸入高于95℃的沸水中浸泡30 s后迅速捞出;热风烘干是将胡萝卜切碎后先在95℃干燥箱中烘1 h,再在70℃下烘干

基金项目 江苏省泰州市科技支撑计划项目(TN2013017);江苏农牧科技职业学院横向课题(NSFPT1410)。

作者简介 卢劲晔(1983-),男,江苏邗江人,博士,从事农产品检测与质量控制研究。*通讯作者,兽医师,博士,从事农产品质量安全控制。

收稿日期 2016-08-25

4 h,同时对新鲜样品和烘干样品进行含水率检测;冷冻处理为 $-35\sim-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,速冻处理20 min;盐渍处理时将样品切片后倒入盐渍池中,再倒入精盐,进行压重,盐渍1、3、5 d。

1.4 毒死蜱的提取与检测

1.4.1 样品前处理。准确称取粉碎均匀的胡萝卜20.0 g于锥形瓶中,加入5.0 g氯化钠、5.0 g无水硫酸镁、80 mL乙腈,混匀,提取30 min,过滤于鸡心瓶中,旋转至近干,用5 mL丙酮溶解鸡心瓶中残渣。用5 mL丙酮预洗活石墨化炭黑/PSA小柱,当液面到达吸附剂顶部时,将丙酮溶解的提取液全部转入小柱中,再每次用15 mL丙酮分3次淋洗小柱,收集全部滤液于离心管中,于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转蒸发浓缩近干,用5.0 mL乙酸乙酯定容,0.45 μm 滤膜过滤上机。

1.4.2 气相色谱。色谱柱Agilent DB-17MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);柱初始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持5 min,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持2 min,以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持2 min,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持5 min;进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测器温度为

$250\text{ }^{\circ}\text{C}$;载气为高纯度氮气(纯度99.999%);进样量为恒流模式,流速2.0 mL/min,1 μL ,不分流进样。

1.5 加工因子的计算 加工因子(Processing factor, PF)是指加工后产品中农药残留量(mg/kg)与加工前农药残留量(mg/kg)的比值。

2 结果与分析

2.1 水洗加工对毒死蜱残留量的变化 加工因子可以直观反映加工工艺对残留量的影响。若加工因子小于1,则表明加工工艺能去除农药残留;若加工因子大于1,则表明残留量增加^[4]。从表1可以看出,水洗处理对农药残留均有较好的去除效果。在推荐剂量下,原料经水浸泡10 min毒死蜱的残留量分别为0.38和0.28 mg/kg,3倍剂量处理毒死蜱的残留量分别为2.94和1.95 mg/kg,随着浸泡时间的延长,去除效果更明显,流水冲洗对农药残留的去除效果优于浸泡,流水冲洗5 min对毒死蜱的去除效果优于自来水浸泡30 min,先浸泡20 min后再用流水冲洗2 min处理的去除效果最为显著,可去除约60%的毒死蜱残留。

表1 水洗对毒死蜱残留的影响与加工因子

Table 1 Effects of washing on chlorpyrifos residue and processing factors

处理 Treatment	推荐剂量 Recommended dose		3倍剂量 Three times dose	
	残留量 Residue//mg/kg	加工因子 Processing factor	残留量 Residue//mg/kg	加工因子 Processing factor
原料 Raw material	0.38 \pm 0.06	1.00	2.94 \pm 0.67	1.00
水浸泡10 min Water soaking 10 min	0.28 \pm 0.04	0.74	1.95 \pm 0.52	0.66
水浸泡20 min Water soaking 20 min	0.25 \pm 0.03	0.66	1.92 \pm 0.41	0.65
水浸泡30 min Water soaking 30 min	0.24 \pm 0.06	0.66	1.86 \pm 0.28	0.63
流水冲5 min Flowing water 5 min	0.23 \pm 0.05	0.61	1.77 \pm 0.22	0.60
流水冲10 min Flowing water 10 min	0.21 \pm 0.03	0.55	1.48 \pm 0.13	0.50
流水冲20 min Flowing water 20 min	0.19 \pm 0.02	0.50	1.31 \pm 0.15	0.45
先浸泡20 min,再用流水冲洗2 min Soaking 20 min then flowing water 2 min	0.16 \pm 0.02	0.42	1.19 \pm 0.13	0.40

2.2 热风烘干对毒死蜱残留的影响 由表2可知,漂烫护色工艺处理能去除部分毒死蜱残留。在推荐剂量和3倍剂量处理下毒死蜱残留分别由0.38和2.94 mg/kg降至0.26和2.22 mg/kg,而经过烘干处理后在推荐剂量和3倍剂量下毒死蜱的残留分别由0.38和2.94 mg/kg升至1.26和11.25 mg/kg,加工因子分别为3.32和3.38,表明经过烘干处理使得农药发生富集,导致农药残留升高。同时,研究发现新鲜胡萝卜含水量约为90%,而烘干后含水量为6%,烘干前的含水量是烘干后的15倍,如果采用胡萝卜的干物重计算,在推荐剂量和加倍剂量下毒死蜱的残留量比原料中的实际残留量降低了89.4%和92.7%。

表2 热风烘干对毒死蜱残留的影响与加工因子

Table 2 Effects of hot wind drying on chlorpyrifos residue and processing factors

处理 Treatment	推荐剂量 Recommended dose		3倍剂量 Three times dose	
	残留量 Residue	加工因子 Processing factor	残留量 Residue	加工因子 Processing factor
	mg/kg	factor	mg/kg	factor
原料 Raw material	0.38 \pm 0.06	1.00	2.94 \pm 0.67	1.00
漂烫护色 Blanching	0.26 \pm 0.06	0.68	2.22 \pm 0.57	0.76
热风烘干 Hot wind drying	1.26 \pm 0.36	3.32	11.25 \pm 1.35	3.83

2.3 其他加工方式对毒死蜱残留的影响 由表3可知,胡萝卜盐渍1 d毒死蜱残留量有所降低,主要原因是腌渍时间短,基本相当于保鲜菜,而食盐水能够溶解毒死蜱,引起毒死蜱残留的降低。随着盐渍时间的延长,毒死蜱残留量升高,原因可能是腌渍致使胡萝卜体内水分溢出,干物质浓度增加,因此农残浓度相对升高。该试验结果与以前的研究结果相一致。原永兰等^[6]研究表明,深腌产品中的农药残留量比原材料明显升高,而浅腌产品的农药残留量则有所降低。由表4可知,速冻处理后毒死蜱的残留量有升高的趋势,其原因可能是毒死蜱在低温条件下极为稳定,而速冻加工会使得胡萝卜失去一定的水分,导致残留量上升。

表3 盐渍加工对毒死蜱残留的影响与加工因子

Table 3 Effects of salted treatment on chlorpyrifos residue and processing factors

处理 Treatment	推荐剂量 Recommended dose		3倍剂量 Three times dose	
	残留量 Residue	加工因子 Processing factor	残留量 Residue	加工因子 Processing factor
	mg/kg	factor	mg/kg	factor
原料 Raw material	0.38 \pm 0.06	1.00	2.94 \pm 0.67	1.00
盐渍处理1 d Salted 1 d	0.36 \pm 0.09	0.95	2.72 \pm 0.79	0.93
盐渍处理3 d Salted 3 d	0.41 \pm 0.13	1.08	3.06 \pm 0.62	1.04
盐渍处理5 d Salted 5 d	0.45 \pm 0.11	1.18	3.28 \pm 0.83	1.11

表 4 冷冻加工对毒死蜱残留的影响与加工因子

Table 4 Effects of frozen treatment on chlorpyrifos residue and processing factors

处理 Treatment	推荐剂量 Recommended dose		3 倍剂量 Three times dose	
	残留量 Residue mg/kg	加工因子 Processing factor	残留量 Residue mg/kg	加工因子 Processing factor
原料 Raw material	0.38 ± 0.06	1.00	2.94 ± 0.67	1.00
-25 °C 处理 -25 °C treatment	0.41 ± 0.05	1.08	3.08 ± 0.98	1.05
-30 °C 处理 -30 °C treatment	0.43 ± 0.08	1.13	3.05 ± 0.66	1.04
-35 °C 处理 -35 °C treatment	0.42 ± 0.09	1.11	3.11 ± 0.87	1.06

3 结论与讨论

随着我国蔬菜种植面积的不断扩大,不科学地使用农药致使农药残留超标的现象屡见不鲜,已引起人们的高度关注。研究表明,加工工艺和农药种类均对原料中的农药残留有不同的影响。该研究结果表明,水洗特别是自来水流水冲洗能去除 50% 左右毒死蜱残留,这与毒死蜱的水溶性较高有关,而漂烫处理对毒死蜱的去除效果不明显,在推荐处理剂量和 3 倍剂量下漂烫的加工因子分别为 0.68 和 0.76,去除率分别为 32% 和 24%。Dhiman 等^[7]采用实验室模拟喷药,结果发现经过水洗能去除花椰菜中 78.6% 的毒死蜱残留,而漂烫处理的去除率高达 84.6%,出现这些差异的原因可能是该研究中漂烫的时间较短,并且该试验中采用的是田间喷药,并经过一定的间隔期后采样进行模拟加工,农药与样品结合比较紧密,该试验结果在一定程度上较实验室模拟喷药结果更贴近实际生产情况。

新鲜胡萝卜的含水量一般为 90%,而烘干后的含水量一般控制在 6% 左右,烘干前含水量是烘干后的 15 倍。该研究结果表明,在推荐处理剂量和 3 倍处理剂量下胡萝卜中毒死蜱的含量分别为 0.38 和 2.94 mg/kg,而经热风烘干处理后毒死蜱的含量为 1.26 和 11.25 mg/kg,农药残留浓缩了

3.32 倍和 3.83 倍,这说明烘干处理对农药残留具有明显的清除作用。日本对脱水蔬菜中农药残留的判定要求以水分复原后的检测结果为准^[4],即检测结果要除以水分浓缩的倍数,因此脱水蔬菜中农药残留的超标可能性大大降低。目前我国对脱水蔬菜中的农药残留尚无有针对性的标准,该研究将为制定脱水蔬菜的农药残留限量标准提供试验依据。

盐渍加工处理则因处理时间的不同而呈现不同的变化规律。原永兰等^[6]研究表明,深腌产品中的农药残留量比原材料明显升高,而浅腌产品则降低,这与该试验结果一致。该研究结果表明,冷冻加工处理后毒死蜱的残留升高,这与以前的研究结果^[8]相一致。

该试验结果对胡萝卜生产加工具有重要的指导作用,企业或监管人员在对该类产品的原料农药残留进行检测时,应考虑产品的加工工艺流程,并结合加工因子对生产加工过程进行控制,以确保产品的质量安全。

参考文献

- [1] 袁玉伟,王静,林桓,等. 冷冻干燥和热风烘干对菠菜中农药残留的影响[J]. 食品与发酵工业,2008,34(4):99-103.
- [2] RANDHAWA M A, ANJUM F M, AHMED A, et al. Field incurred chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables[J]. Food chemistry,2007,103(3):1016-1023.
- [3] RUEDIGER G A, PARDON K H, SAS A N, et al. Fate of pesticides during the winemaking process in relation to malolactic fermentation [J]. Journal of agricultural and food chemistry,2005,53(8):3023-3026.
- [4] 袁玉伟,张志恒,叶志华. 模拟加工对菠菜中农药残留量及膳食暴露评估的影响[J]. 农药学报,2011,13(2):186-191.
- [5] FAO manual: Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation on maximum residue levels in food and feed [R]. Rome, Italy: FAO Plant Production and Protection Paper 170, Food Agricultural Organization, 2009.
- [6] 原永兰, 窦坦德, 苏保乐, 等. 盐渍加工方式对蔬菜农药残留量的影响[J]. 山东农业科学, 2005(4):48-49.
- [7] DHIMAN N, JYOT G, BAKHSHI A K, et al. Decontamination of various insecticides in cauliflower and tomato by different processing methods [J]. J Food Sci Tech, 2006,43(1):92-95.
- [8] 原永兰, 窦坦德, 包海英. 速冻菠菜加工过程中毒死蜱残留动态研究[J]. 莱阳农学院学报, 2005,22(3):186-188.
- [25] ZENG F F, WEI W, LI M S, et al. Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan Province, China and potential health risks[J]. International journal of environmental research and public health, 2015,12(12):15584-15593.
- [26] USEPA (US Environmental Protection Agency). Regional Screening Level (RSL) Summary Table (TR = 1E-06, HQ = 1) November 2015 [R]. Washington DC: Office of Health and Environmental Assessment, USA, 2015.
- [27] USEPA (US Environmental Protection Agency). Exposure factors handbook[M/OL]. Washington DC: [s. n.], 2011 [2016-07-05]. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>.
- [28] ECJRC (European Commission Joint Research Center). The European exposure factors sourcebook [M/OL]. Italy: European Commission Joint Research Center, 2006 [2016-07-05]. <http://expofacts.jrc.ec.europa.eu/docs/quality.pdf>.
- [29] NIAIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology). Japanese exposure factors handbook[M/OL]. [s. l.]: [s. n.], 2007 [2016-07-05]. https://unit.aist.go.jp/riss/crm/exposurefactors/english_summary.html.
- [30] JANG J Y, JO S N, KIM S, et al. Development of Korea exposure factors handbook[J]. Epidemiology, 2008,19(6):214.
- [31] SONG D P, ZHUANG D F, JIANG D, et al. Integrated health risk assessment of heavy metals in Suxian County, South China[J]. International journal of environmental research and public health, 2015,12(12):7100-7117.

(上接第 62 页)