

洗涤方法对有机磷农药残留的影响

刘振华, 王小伟, 于瑞祥, 沈一萍, 丁卓平*

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: **目的** 比较不同洗涤方法对果蔬表面有机磷农药去除效果的影响。**方法** 利用可食用的无毒物质洗米水、面粉水、小苏打和食用碱 4 种洗涤溶液, 对残留有机磷类农药(以氧化乐果为例)的蔬菜样品(白菜)进行清洗, 经萃取、浓缩后, 用磷钼蓝比色法进行测定。**结果** 面粉水的清洗效果最好, 通过对面粉水清洗效果进行单因素实验和正交实验, 得出最佳清洗效果条件为面粉水浓度为 3.5 g/500 mL、浸泡时间为 17 min、浸泡温度为 32 ℃, 农药去除率达到 83%。氧化乐果在为 0.8~32.0 µg/mL 范围内线性范围良好, 线性方程为 $Y=0.011X-0.005$, 相关系数为 0.9955, 检出限为 0.8 µg/mL。**结论** 用面粉水对果蔬进行清洗, 能够有效减少农药残留, 此法简单、便捷、价廉, 适合在日常生活中使用。

关键词: 果蔬; 杀虫剂残留; 洗涤方法; 氧化乐果; 分光光度法

Effects of different washing methods on pesticide organophosphorus residues

LIU Zhen-Hua, WANG Xiao-Wei, YU Rui-Xiang, SHEN Yi -Ping, DING Zhuo-Ping*

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: Objective To compare the effects of different washing methods for removing of organophosphorus pesticides residual from the vegetable samples. **Methods** Four non-toxic substances (rice washing water, flour water, baking soda and dietary alkali) were used for the removing of organophosphorus pesticides residual (omethoate was taken for instance) from the vegetable samples (cabbage), then detected through phosphor molybdate blue after extraction and concentration. **Results** It was showed the least residual quantity was using flour water. Using single factor experiment and orthogonal experiment, the conditions of best cleaning effect were flour water concentration for 3.5 g per 500 mL water, soaking time for 17 min, soaking temperature for 32 ℃, and the pesticide removal rate reached to 83%. A good linear range was obtained between 0.8~32.0 µg/mL, and the linear equation was $Y=0.011X-0.005$ with correlation coefficient of 0.9955, the limit of detection was 0.8 µg/mL. **Conclusion** It is effective to reduce pesticide residues on the fruits and vegetables by using flour water, and the method is simple, convenient and cheap, and suitable for use in daily life.

KEY WORDS: fruits and vegetables; pesticide residues; washing method; omethoate; spectrophotometry

基金项目: 上海市科委工程中心建设项目(11DZ2280300)

Fund: Supported by the Construction Project of Engineering Center (11DZ2280300) from Science & Technology Commission of Shanghai

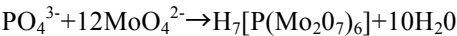
*通讯作者: 丁卓平, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: zpding@shou.edu.cn

*Corresponding author: DING Zhuo-Ping, Professor, College of Food Science & Technology, Shanghai Ocean University, No.999 Hucheng Huan Road, Pudong District, 201306 Shanghai, China. E-mail: zpding@shou.edu.cn

果蔬中农药残留对人体健康及环境都会造成严重的危害, 其中有机磷农药的危害最为严重。农药进入人体会引起急性中毒或慢性中毒, 如出现肌肉麻木、咳嗽、糖尿病、心血管疾病、诱发癌症等^[1]。

目前, 对有机磷农药的检测方法主要有薄层色谱法^[2]、气相色谱及气质联用法^[3-4]、液相色谱及液质联用法^[5,6]、毛细管电泳^[7,8]、免疫分析法^[9]、生物传感器^[10]等。这些方法虽然对农药的检测提供了重要的技术手段, 但并未提供如何简单、快速、有效地去除果蔬中已有农药的方法。

本文主要运用碱水解—分光光度法^[11], 将家庭中常见的洗米水、面粉水、小苏打和食用碱等作为洗涤剂, 研究其对有机磷农药的清除效果, 为消费者提供简单有效的农药去除方法。该方法的原理为: 在碱性条件下, 有机磷酸酯易水解为磷酸盐, 磷酸盐在一定的酸度条件下, 能和钼酸铵发生反应, 产生磷钼杂多酸, 当加入还原剂亚硫酸钠和间苯三酚时, 磷钼杂多酸转变为蓝色络合物, 根据颜色的深浅可判断有机磷农药含量的多少, 使用分光光度计测定吸光值。反应式为:



1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与试剂

白菜、面粉购自卢湾区唐家湾菜场; 大米、小苏打、食用碱均购自易买得超市; 40%氧化乐果乳油, 江苏东宝农药化工有限公司; 浓硫酸、氢氧化钠、四水合钼酸铵、间苯三酚、亚硫酸钠、乙酸乙酯均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器

UV-2450 紫外分光光度计(日本岛津公司); 电子分析天平($d=0.1\text{ mg}$, 德国赛多利斯公司); 数显恒温水浴锅(HH- 4, 国华电器有限公司); B-321 超声波清洗器。

1.1.3 主要溶液

农药储备液: 准确量取 2.00 mL 40%氧化乐果乳油于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释定容。

农药使用液: 准确量取 1.00 mL 农药储备液, 用蒸馏水稀释 100 倍, 即得使用液, 此农药浓度为 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 清洗

实验组蔬菜: 选取人工种植白菜表面光滑无破损叶片 1~2 片, 置于大烧杯中, 加入 500 mL 农药使用液, 浸泡过夜, 取出蔬菜平放于白磁盘上, 晾干表面水分。

空白组蔬菜: 选取人工种植白菜表面光滑无破损叶片 1~2 片, 置于大烧杯中, 加入 500 mL 蒸馏水, 浸泡过夜, 取出蔬菜平放于白磁盘上, 晾干表面水分。

取空白组蔬菜和实验组蔬菜各 4 份, 分别浸泡于 3 g 米粉/500 mL 水、3 g 面粉/500 mL 水、0.1 mol/L 小苏打浸泡液和 0.1 mol/L 的食用碱浸泡液中, 浸泡 10 min, 取出蔬菜平放于白磁盘上, 晾干表面水分, 比较不同浸泡时间(5、10、15、20 min)、浸泡温度(20、25、30、35 $^{\circ}\text{C}$)、溶液浓度(1, 2, 3, 4 g/500 mL)对洗涤效果的影响, 采用正交实验方法来确定最佳实验组合, 见表 1。

表 1 正交实验 L9(3⁴) 因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	A 面粉水浓度 (g/500 mL)	B 浸泡时间 (min)	C 浸泡温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	3.5	13	28
2	4.0	15	30
3	4.5	17	32

1.2.2 萃取

准确称取处理好的白菜菜叶 5.0000 g, 添加 15 mL 乙酸乙酯, 超声提取 15 min, 过滤, 在滤渣中再添加 10 mL 乙酸乙酯, 再次提取过滤, 合并两次滤液于小烧杯中。

1.2.3 浓缩

将装有滤液的小烧杯置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中, 用空气或氮气将小烧杯中的有机溶剂吹干。

1.2.4 测定

在小烧杯中添加 4%氢氧化钠溶液 10 mL, 震荡, 将其转移并定容至 25 mL 容量瓶中, 然后加入 2 mL 钼酸铵溶液, 摇匀, 静置 10 min, 再分别加入 1 mL 20%亚硫酸钠溶液, 0.5 mL 0.5%间苯三酚溶液, 摇匀, 用蒸馏水定容, 放置 30 min 后, 在 700 nm 处用紫外—可见分光光度计检测, 测定其吸光值 A。重复三次。

1.3 清洗条件优化

2 结果与讨论

2.1 氧化乐果浓度与吸光度曲线

分别吸取 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 mL 农药使用液于 25 mL 容量瓶中, 按照 1.2.4 的步骤进行测定, 平行三次。以吸光值为纵坐标, 氧化乐果浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 见图 1。在线性范围 0.8~32.0 $\mu\text{g/mL}$ 之间, 得到线性回归方程 $Y=0.011X-0.005$, 相关系数 R^2 为 0.9955, 方法的检出限为 0.8 $\mu\text{g/mL}$ 。

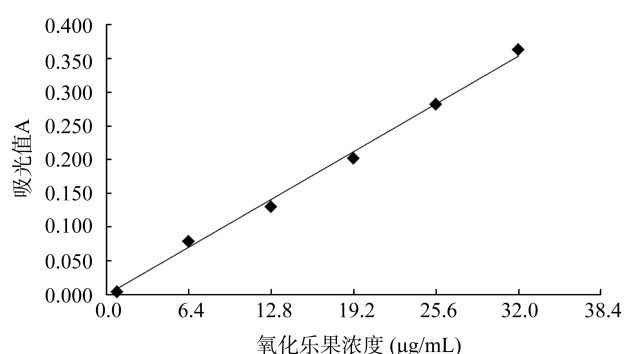


图 1 氧化乐果的标准曲线

Fig. 1 The standard curve of omethoate

2.2 清洗条件的优化

2.2.1 清洗方法的选择

选取四种不同溶液对样品进行洗涤, 测定结果见图 2。

由图 2 可看出, 面粉水浸泡洗涤后的果蔬所测得的吸光值最小, 即面粉水对果蔬农药残留的洗涤效果最好。经过米粉水浸泡洗涤后的果蔬所测得的吸光值略高于面粉水, 洗涤效果良好。食用碱和小苏打对果蔬农药残留的洗涤效果均小于米粉水和面粉水, 考虑到过高浓度的碱液对果蔬中维生素 B1、维生素 B2、维生素 PP、维生素 C 起破坏作用。因此选用面粉水洗涤果蔬农药残留的方法进行单因素实验以及正交实验。

2.2.2 浸泡时间对洗涤效果的影响

配制面粉水的浓度为 3 g 面粉/500 mL 水, 在常温条件下, 取四组实验组蔬菜分别浸泡 5、10、15、20 min, 并做空白试验, 将浸泡过的蔬菜放置白磁盘上晾干, 比较不同浸泡时间对洗涤效果的影响, 结果见图 3 所示。

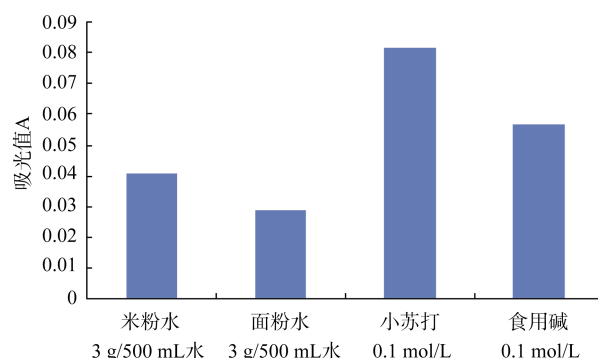


图 2 各种洗涤方法的比较

Fig. 2 Comparison of various washing methods

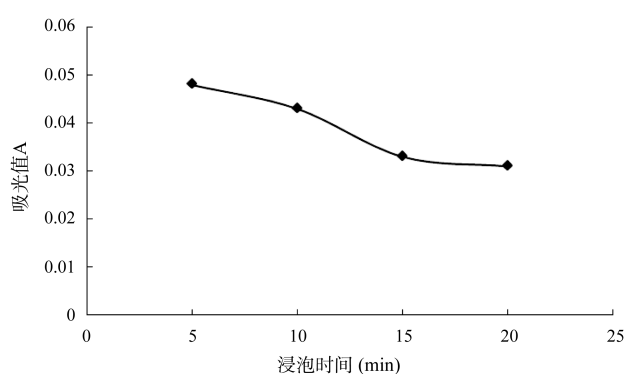


图 3 浸泡时间对洗涤效果的影响

Fig. 3 Effects of soaking time on the washing

由图 3 可以看出, 浸泡 20 min 时, 吸光度最小为 0.031, 即农药残留最少。但浸泡 15 min 和浸泡 20 min 时吸光度相差很小, 浸泡 15 min 以上有趋于平缓的趋势。果蔬浸泡时间过长, 会影响到果蔬的口感以及部分水溶性维生素的丢失。故选择 15 min 进行正交实验。

2.2.3 面粉水浓度对洗涤效果的影响

配制面粉水的浓度分别为 1、2、3、4 g/500 mL, 在常温条件下, 取四组实验组蔬菜分别浸泡 15 min, 并做空白试验, 将浸泡过的蔬菜放置白磁盘上晾干, 较不同浸泡时间对洗涤效果的影响, 结果见图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着溶液浓度的不断上升, 吸光值不断减小, 从(3~4) g/500 mL 渐渐趋于平缓, 溶液浓度为 4 g/500 mL 水时, 吸光度最小, 清洗效果好, 再继续添加过多的物质只能造成浪费, 故选择 4 g/500 mL 浓度进行正交实验。

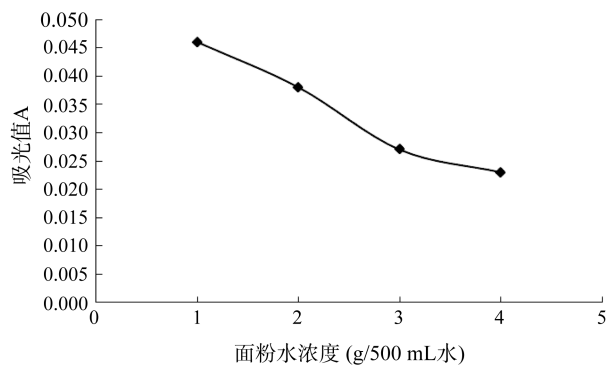


图 4 面粉水浓度对洗涤效果的影响

Fig. 4 Effects of flour and water concentration on washing

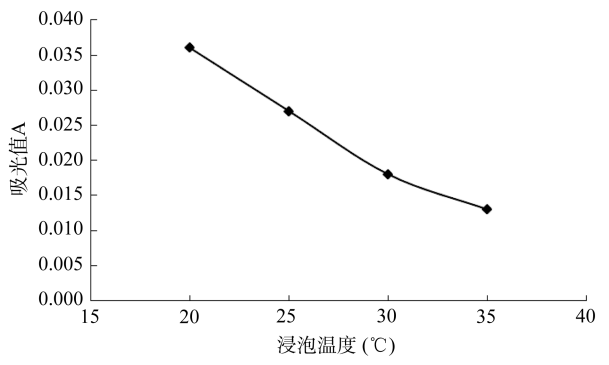


图 5 浸泡温度对洗涤效果的影响

Fig.5 Effects of soaking temperature on washing

2.2.4 浸泡温度对洗涤效果的影响

配制面粉水浓度为 4 g/500 mL, 将浸泡液的温度分别调至 20、25、30、35 °C, 取四组实验组蔬菜分别浸泡在其中 15 min, 并做空白试验, 晾干, 比较不同浸泡时间对洗涤效果的影响, 结果见图 5 所示。

从图 5 可以看出, 温度越高, 吸光度越小, 清洗效果越好。但水温过高对蔬菜, 特别是叶类蔬菜影响很大, 故选择 30 °C 进行正交实验。

2.2.5 正交实验结果

单因素实验确定因素水平后, 再采用正交实验

表 2 L9(3⁴)正交实验结果
Table 2 Results of orthogonal experiments

序列	A 面粉水浓度(g/500mL 水)	B 浸泡时间(min)	C 浸泡温度(°C)	空白	吸光值
1	3.5(A ₁)	13(B ₁)	28(C ₁)	1	0.042
2	3.5(A ₁)	15(B ₂)	30(C ₂)	2	0.033
3	3.5(A ₁)	17(B ₃)	32(C ₃)	3	0.019
4	4.0(A ₂)	13(B ₁)	30(C ₂)	3	0.036
5	4.0(A ₂)	15(B ₂)	32(C ₃)	1	0.025
6	4.0(A ₂)	17(B ₃)	28(C ₁)	2	0.035
7	4.5(A ₃)	13(B ₁)	32(C ₃)	2	0.031
8	4.5(A ₃)	15(B ₂)	28(C ₁)	3	0.039
9	4.5(A ₃)	17(B ₃)	30(C ₂)	1	0.028
K ₁	0.031	0.036	0.039	0.032	
K ₂	0.032	0.032	0.032	0.031	
K ₃	0.033	0.027	0.025	0.031	
R	0.002	0.010	0.014	0.001	

方法来确定最佳实验组合。

由表 2 可得出最优条件是 A₁B₃C₃, 即面粉水浓度为 3.5 g/500 mL 水、浸泡时间为 17 min、浸泡温度是 32 °C。此条件下, 蔬菜中氧化乐果的残留浓度为 1.8 µg/mL。在相同条件下, 没有经过洗涤的蔬菜测得吸光度为 0.120, 此时蔬菜中氧化乐果残留量浓度为 10.9 µg/mL, 可知蔬菜经过洗涤后去除率达到 83%。

比较 A、B、C 极差 R 的大小, 说明浸泡温度是

实验的主要因素, 其次是浸泡时间, 最后是面粉水浓度。R_C、R_B、R_A 都大于空白列的 R 值, 表明其因素存在水平效益差异。

3 结 论

氧化乐果标准曲线为: $Y=0.011X-0.005$, 线性范围为 0.8~32.0 µg/mL, 相关系数 R^2 为 0.9955, 检出限为 0.8 µg/mL。

本实验中最佳的洗涤方法是用面粉水清洗果蔬,最佳清洗条件为面粉水浓度为 3.5 g/500 mL、浸泡时间为 17 min、浸泡温度是 32 ℃,氧化乐果去除率达到 83%。此方法可应用于实际生活之中,日常生活中的下面条水也可以利用。

本实验用米粉水模拟日常生活中的洗米水,氧化乐果去除率仅次于面粉水。而且洗米水每天都有,废弃资源得到了利用。为了更好地去除农药残留,可以在洗米水中加些面粉浸泡果蔬,温水(30 ℃~35 ℃)浸泡(15 min),再进行平时的洗涤。

参考文献

- [1] 吴兰团, 陈国代. 果蔬残余农药对人体危害刍议[J]. 南平师专学报, 2001, 20(4): 106–108.
- Wu LT, Chen GD. Primary discussion of harmful to human health of pesticide residues in fruit and vegetable [J]. J Nanping Teachers Coll, 2001, 20(4): 106–108.
- [2] 汤富彬, 刘光明, 罗逢建, 等. 用薄层层析法检测茶叶中甲氰菊酯和氰戊菊酯农药残留[J]. 中国茶叶, 2005, 27(1): 24–25.
- Tang FB, Liu GM, Luo FJ, *et al.* Detection of fenprothrin and fenvalerate pesticide residues in tea by thin layer chromatography [J]. China Tea, 2005, 27(1): 24–25.
- [3] 赵晓萌, 于同泉, 朱高群, 等. 气相色谱-质谱法检测蔬菜和水果中 35 种农药残留[J]. 色谱, 2005, 23(3): 328–329.
- Zhao XM, Yu TQ, Zhu GQ, *et al.* Determination of 35 kinds of pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2005, 23(3): 328–329.
- [4] Cervera MI, Medina C, Portolés T, *et al.* Multi-residue determination of 130 multiclass pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 397(3): 2873–2891.
- [5] Pihlström T, Blomkvist G, Friman P, *et al.* Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables with ethyl acetate extraction using gas and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 389 (7): 1773–1789.
- [6] 刘宝峰, 刘罡一, 马又娥, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测蔬菜水果中 65 种农药残留方法研究[J]. 科技通报, 2010, 26 (1): 93–99.
- Liu BF, Liu GY, Ma YE, *et al.* Study on Determination of multi-residues for 65 pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Bull Sci Technol, 2010, 26 (1): 93–99.
- [7] 黄宝美, 郑妍鹏, 李学谦, 等. 毛细管电泳法测定青菜中敌百虫的残留量[J]. 分析试验室, 2004, 23(3): 1–3.
- Huang BM, Zheng YP, Li XQ, *et al.* Determination of trichlorfon in vegetables by capillary electrophoresis [J]. Chin J Anal Lab, 2004, 23(3): 1–3.
- [8] Hernandez-Borges J, Rodriguez-Delgado M, Garcia-Montelongo F J, *et al.* Highly sensitive analysis of multiple pesticides in foods combining solid-phase microextraction, capillary electrophoresis-mass spectrometry, and chemometrics [J]. Electrophoresis, 2004, 25(13): 2065–2076.
- [9] 孙太凡, 叶非. 酶免疫分析技术在农药残留分析中的应用[J]. 理化检验, 2005, 41(3): 223–226.
- Sun TF, Ye F. Application of enzyme immunoassays to the analysis of residual pesticides [J]. Phys Test Chem Anal, 2005, 41(3): 223–226.
- [10] 严智燕, 周立群. 生物传感器在农药残留检测中的应用[J]. 农药研究与应用, 2010, 14(3): 6–10.
- Yan ZY, Zhou LQ. The application of biosensor in the determination of pesticide residues [J]. Agrochem Res Appl, 2010, 14(3): 6–10.
- [11] 黄高凌, 蔡慧农, 曾琪, 等. 碱水解-分光光度法快速检测有机磷农药的研究[J]. 集美大学学报, 2009(4): 367–371.
- Huang GL, Cai HN, Zeng Q, *et al.* Study on an Alkalinehydrolysis-spectrophotometry for detecting organophosphate pesticide [J]. J Jimei Univ (Nat Sci), 2009(4): 367–371.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



刘振华, 本科, 工程师, 主要研究方向为仪器分析。

E-mail: zhliu@shou.edu.cn



丁卓平, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: zpdng@shou.edu.cn