

不同清洗方法对韭菜中有机磷类农药去除效果的研究

李 杨, 马智宏*, 平 华, 何昭颖, 李冰茹

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

摘 要: **目的** 研究不同清洗方法对韭菜中有机磷农药残留的去除效果。**方法** 将二嗪磷、毒死蜱、乐果、杀扑磷和亚胺硫磷农药污染的韭菜分别以家庭中易于实现的洗涤方法(清水、面粉水、碱水、醋水、淘米水、盐水)浸泡清洗, 采用气相色谱法测定不同清洗方法对韭菜中5种有机磷农药的去除效果。**结果** 6种清洗方法均能去除韭菜中的二嗪磷、毒死蜱、乐果、杀扑磷和亚胺硫磷农药, 其中淘米水和碱水的去除效果最好。亚胺硫磷在5种有机磷农药中最容易被清洗去除。同时随着淘米水放置时间的增加, 淘米水去除有机磷农药的效果也会增加。**结论** 日常生活中使用的清洗方式, 均能降低韭菜中5种有机磷农药的残留, 但去除效果存在差异, 淘米水清洗对韭菜中有机磷农药的去除效果最好。

关键词: 清洗方法; 有机磷农药; 去除率; 韭菜

Removal efficiency of organophosphorus pesticides in Chinese chives by different rinsing methods

LI Yang, MA Zhi-Hong*, PING Hua, HE Zhao-Ying, LI Bing-Ru

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Risk Assessment Lab for Agro-Products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of different rinsing methods on removing organophosphorus pesticides in Chinese chives. **Methods** Chinese chives contaminated chlorpyrifos, dimethoate, diazinon, methidathion and phosmet were rinsed by water, flour water, caustic soda water, rice vinegar water, rice water and salt water, respectively. The gas chromatography was used to analyze the organophosphorus pesticides residues in Chinese chives rinsed by different methods. **Results** Chlorpyrifos, dimethoate, diazinon, methidathion and phosmet all could be partly removed from Chinese chives by 6 kinds of rinsing methods with rice water and lye had the best results. Phosmet was more likely to be rinsed from the Chinese chives. At the same time, with the increase of standing time of rice water, the removal ability of organophosphorus pesticide with rice water would increase. **Conclusion** The 6 kinds of rinsing methods in daily life can reduce the organophosphorus pesticides residues and have different removal efficiency. Among all the 6 kinds of rising

基金项目: 北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20140302、KJCX20150301)

Fund: Supported by the Innovation and Capacity-building Projects of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20140302, KJCX20150301)

*通讯作者: 马智宏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: mazh@nrcita.org.cn

*Corresponding author: MA Zhi-Hong, Associate Researcher, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: mazh@nrcita.org.cn

methods, rice water is the most effective method.

KEY WORDS: rinsing method; organophosphorus pesticide; removal rate; Chinese chives

1 引言

韭菜是日常生活中常见的蔬菜,具有补肾温阳、益肝健脾、行气理血和润肠通便的功效。然而,近些年韭菜中农药超标、“毒韭菜”等报道时有出现,引起老百姓的心理恐慌,导致人们不敢食用韭菜。韭菜之所以残留更多农药,主要与韭菜所生的虫害韭蛆有关。韭蛆是韭菜迟眼蕈蚊的俗称,是韭菜的主要害虫,其幼虫聚集在韭菜地下部分的鳞茎和柔嫩茎部。韭菜受害后地上叶片会瘦弱、枯黄、腐烂或成片死亡。由于韭蛆藏在土壤里,普遍的做法是利用有毒的有机磷农药灌地,如对硫磷、甲基对硫磷等^[1,2]。此外,有机磷农药除了杀死虫害外,还可以为韭菜的生长提供一定的磷肥作用,使得韭菜生长的更茁壮,变得粗大、油绿、外观更漂亮。使用的有机磷农药会被韭菜根部吸收,通过根部进入韭菜内部,如果不能清洗干净,食用后会出现头痛、无力、恶心、呕吐、腹泻等症状,甚至造成呼吸困难,昏迷直至死亡,严重影响人体健康^[3-5]。

清洗是日常生活中使用的最普遍的去果蔬中农药残留的方法。对于水溶性农药,果蔬经过清水浸泡后农药残留量将大大减少^[6-8]。Smith等^[9]报道用自来水冲30 s能去除莴苣上88%的马拉硫磷。Krol等^[10]对自来水冲洗作物上12种杀虫剂、杀菌剂的去除效果进行研究,发现除毒死蜱、二嗪磷等3种农药浓度没有变化外,剩余9种农药均有不同程度的降低。王娜等^[11]对比了自来水、淡盐水和洗洁精水溶液3种清洗方式对小白菜中氧乐果的去除效果,发现3种方式均能不同程度地去除小白菜中的氧乐果。齐志彩^[12]研究了自来水冲洗、温水浸泡、洗洁精浸泡方法对空心菜中氧化乐果的去除效果,发现3种方法均可降低空心菜中氧化乐果的残留量,但去除效果存在差异,其中洗涤剂去除效果最好。

本研究采用日常生活中常用到6种操作简便的清洗方法,对农药处理后的蔬菜进行处理,对比不同方法的清洗效果,从而确定较为理想的洗涤方法。以此来指导消费者采用有效的蔬菜清洗方法,有效去除蔬菜中的农药残留,保证消费者的食用安全。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

新鲜韭菜采购于超市。

乙腈(色谱级,美国Fisher公司);丙酮(色谱级,美国Fisher公司);氯化钠(分析纯,北京化工厂);农药标准品(农业部环境质量监督检验测试中心)为二嗪磷、乐果、毒死蜱、杀扑磷、亚胺硫磷,均为100 mg/L,介质为丙酮,现用现配。

2.2 仪器与设备

GC 2010, FPD 检测器(日本岛津公司);DB-17 色谱柱(0.25 mm×30 m, 0.25 μm);电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);旋转蒸发仪(瑞士Buchi公司);空气浴振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理

模拟农药污染方法:将超市购买的新鲜韭菜用水洗净,用吸水纸吸干表面水分。将清洗后的韭菜用农药稀释浸泡10 min,取出自然晾干,待用。

2.3.2 清水清洗

将污染的韭菜在清水中浸泡10 min,再用流动水冲洗3次,自然晾干,待用。

2.3.3 淘米水清洗

将污染的韭菜放在静置15 min后的淘洗过大米的淘米水中浸泡10 min,再用流动水冲洗3次自然晾干,待用。

2.3.4 面粉水清洗

将污染的韭菜放在1%面粉水中浸泡10 min,再用流动水冲洗3次,自然晾干,待用。

2.3.5 碱面清洗

将污染的韭菜放在3%碱面水中浸泡10 min,再用流动水冲洗3次,自然晾干,待用。

2.3.6 盐水清洗

将污染的韭菜放在5%淡盐水中浸泡10 min,再用流动水冲洗3次,自然晾干,待用。

2.3.7 醋水清洗

将污染的韭菜放在1%醋水中浸泡10 min,再用流动水冲洗3次,自然晾干,待用。

2.4 样品前处理

称取 20 g 匀浆好的待测韭菜样品, 装入三角瓶中, 加入 40 mL 乙腈, 放置在空气浴振荡器中震荡 1 h, 过滤至装有 7.5 g 氯化钠具塞量筒中, 剧烈震荡 1 min, 使其充分混匀, 静置分层 2 h。吸取上部有机层溶液 10 mL, 35 ℃ 下浓缩至近干, 用 5 mL 丙酮定容, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 滤液待上机测定。

2.5 气相色谱条件

FPD 检测器温度(配磷滤光片)280 ℃; 进样口温度 220 ℃, 柱温 270 ℃; 升温程序采用 150 ℃ 初温保持 2 min, 8 ℃/min 的速度升至 270 ℃, 保持 13 min; 载气(H₂)流速 80 mL/min, 空气流速 120 mL/min; 进样方式为不分流进样; 进样量为 1.0 μL。采用外标法定量。

2.6 结果计算

农药残留去除率 Y(%):

$$Y=(X_d-X_c)/X_d\times 100$$

X_d 为清洗处理前样品的残留量(mg/kg); X_c 为清洗处理后样品的残留量(mg/kg)。

3 结果与分析

3.1 不同清洗方法对二嗪磷的去除效果

选择 6 种日常生活中常用的清洗方法对韭菜中二嗪磷的去除效果进行了比较。从图 1 中可以看出, 不同的清洗方法对二嗪磷的去除效果不同, 醋水清洗的方法去除效果最好, 可以去除约 70%的二嗪磷农药, 淘米水和碱水的去除效果接近, 而清水洗的去除效果最低, 仅去除 21.8%的二嗪磷农药。

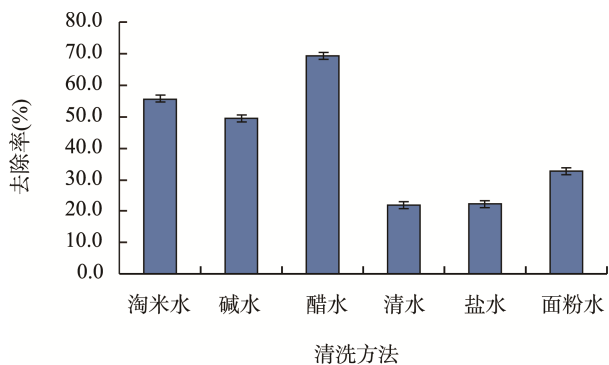


图 1 6 种清洗方法对二嗪磷去除效果(n=3)
Fig. 1 Removal efficiency of diazinon with 6 kinds of rinsing methods(n=3)

3.2 不同清洗方法对乐果的去除效果

从图 2 中可以看出, 6 种清洗方法对乐果的去除效果相差不大, 碱水、清水和淘米水清洗的方法对韭菜中乐果的去除效果最好, 可以去除约 50%的乐果农药。盐水、醋水和面粉水清洗方法可以去除韭菜中 30%以上的乐果农药。

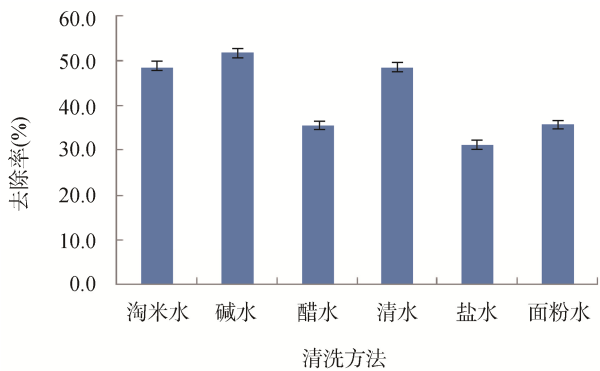


图 2 6 种清洗方法对乐果去除效果(n=3)
Fig. 2 Removal efficiency of dimethoate with 6 kinds of rinsing methods (n=3)

3.3 不同清洗方法对毒死蜱的去除效果

从图 3 可以看出, 碱水清洗方法对韭菜中毒死蜱的去除效果最好, 可以去除 51.3%的毒死蜱农药。其次是碱水、醋水、面粉水和盐水, 清水浸泡去除毒死蜱的效果较差, 仅达到 10%的去除率。

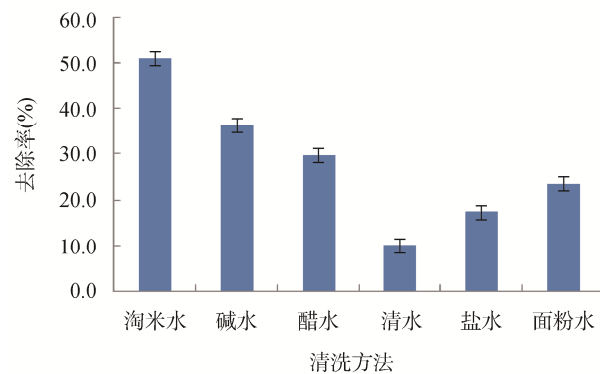


图 3 6 种清洗方法对毒死蜱去除效果(n=3)
Fig. 3 Removal efficiency of chlorpyrifos with 6 rinsing methods (n=3)

3.4 不同清洗方法对杀扑磷的去除效果

从图 4 中可以看出, 在 6 种清洗方法中淘米水对于韭菜中杀扑磷的去除效果最好, 可以达到 65.5%,

其次是碱水和醋水, 分别为 56.7%和 54%。清水和面粉水可以达到 40%以上的去除效果, 盐水去除效果最低, 可以去除 34.2%的杀扑磷农药。

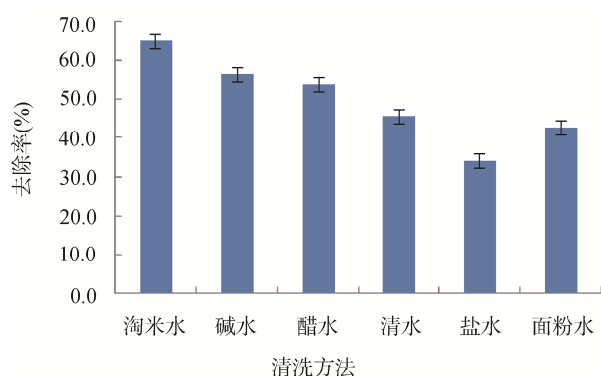


图4 6种清洗方法对杀扑磷去除效果(n=3)

Fig. 4 Removal efficiency of methidathion with 6 kinds of rinsing methods(n=3)

3.5 不同清洗方法对亚胺硫磷的去除效果

从图5中可以看出, 在6种清洗方法中淘米水对于韭菜中亚胺硫磷的去除效果最好, 可以达到 69.4%, 碱水和清水的去除效果可以达到 60%以上, 面粉水和醋水的清洗效果也可以达到 50%以上, 盐水去除效果最低, 也可以达到 46.7%。

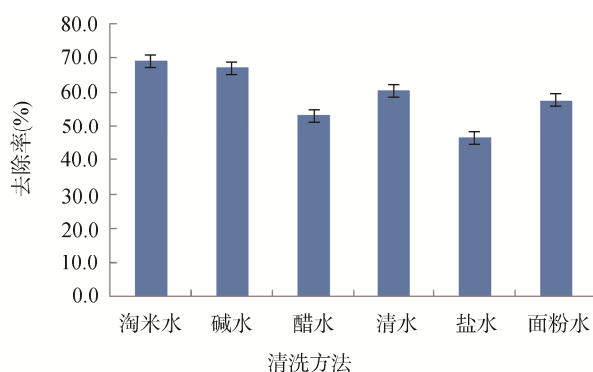


图5 6种清洗方法对亚胺硫磷去除效果(n=3)

Fig. 5 Removal efficiency of phosmet with 6 kinds of rinsing methods (n=3)

3.6 淘米水放置时间对有机磷去除效果的影响

对淘米剩下的淘米水放置不同时间再清洗韭菜, 对韭菜中有机磷农药的影响进行研究。将淘米水分别放置 5 min 和 15 min 后, 分别浸泡清洗韭菜 10 min, 对其结果进行比较发现(见图6), 淘米水放置 15 min

和放置 5 min, 对 5 种有机磷农药去除效果的趋势是一样的, 对亚胺硫磷的去除效果最好, 其次是杀扑磷、二嗪磷、毒死蜱和乐果。但淘米水放置 15 min 对 5 种有机磷农药的去除效果明显高于放置 5 min 的淘米水。放置 15 min 的淘米水整体对 5 种有机磷农药去除率达到 50%以上, 而放置 5 min 的淘米水仅对亚胺硫磷和杀扑磷 2 种农药的去除率达到 50%, 对二嗪磷、毒死蜱和乐果的去除率在 30%~40%之间。淘米水是日常生活中清洗大米剩余的废水, 如将其倒掉, 会造成水资源浪费, 而如果将其清洗蔬菜, 不但可以有效去除蔬菜中的有机磷农药, 而且避免浪费, 更加环保。

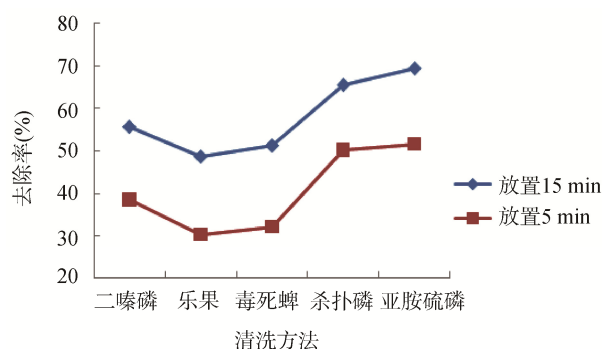


图6 淘米水放置时间对有机磷去除效果的影响(n=3)

Fig. 6 Removal efficiency of organic phosphorus pesticide by rice water with different standing time (n=3)

3.7 不同清洗方法对韭菜中 5 种有机磷农药去除效果比较

从图1~5中可以看出, 6种清洗方法对韭菜中有机磷农药去除效果各不相同, 整体来看, 淘米水的去除效果较好, 可以去除 50%以上的有机磷农药, 其次是碱水、醋水、面粉水、盐水和清水。6种清洗方法对 5 种有机磷农药去除效果最好的是亚胺硫磷, 去除率在 50%以上, 其次是杀扑磷、乐果、二嗪磷和毒死蜱。

淘米水和碱水去除韭菜中有机磷农药效果较好, 主要是因为淘米水和碱水均呈碱性, 有机磷农药易在碱性条件下发生水解, 主要是由于其磷酸酯结构中磷原子相连的基团和 H_3CO^- 具有拉电子特性, 使得磷原子的亲电性增强, 更易受到羟基攻击而发生水解。并且随着 pH 值增加, 水解速率也会增加。在相同 pH 条件下, 由于受到有机磷农药本身结构的影响,

各农药的降解速率也会有很大不同^[13]。这也是造成本研究中不同种类农药降解趋势有所差异的原因。

此外, 果蔬清洗剂^[14, 15]也可以比较好地去除果蔬中的农药。但有些果蔬清洗剂中含有化学成分, 有时安全性比较差, 可能对环境造成二次污染。而去皮和烹饪^[16]也是有效实用地降低果蔬中农药残留的处理方法。

4 结 论

通过对淘米水、面粉水、清水、盐水、醋水、碱水6种清洗方法进行比较, 发现淘米水对韭菜中所污染的二嗪磷、毒死蜱、乐果、杀扑磷和亚胺硫磷的降解效果最好, 去除率在50%以上, 其次是杀扑磷、乐果、二嗪磷和毒死蜱。5种有机磷农药中亚胺硫磷是最容易被清洗去除掉的农药。淘米水增加其放置时间, 会增强其对有机磷农药的去除效果。另外, 淘米水具有一定的黏性, 可以吸附蔬菜表面附着的一些农药及化学物质, 特别是对一些不易清洗的水果, 如桑葚、葡萄、草莓等, 使用淘米水是比较安全的。

参考文献

- [1] 党志红, 董建臻, 高占林, 等. 不同种植方式下韭菜迟眼蕈蚊发生为害规律的研究[J]. 河北农业大学学报, 2001, 24(4): 65–68.
- [2] 庄乾营, 张思聪, 翟一凡, 等. 不同农药种类及剂型防治韭菜迟眼蕈蚊效果比较[J]. 中国植保导刊, 2015, 35(3): 78–80.
- [3] 周维娜. 有机磷农药对人类和环境的危害[J]. 中国农业信息, 2013, 15: 164.
- [4] 李桂香, 李淑艳. 氯化钠对果蔬中有机磷农药残留降解的探讨[J]. 农业与技术, 2015, 135(15): 105–107.
- [5] 马昊楠. 农药残留与人体健康[J]. 首都医药, 2014, 21: 24–25.
- [6] 杨丽维, 陈颖, 张峻. 农产品中残留农药的降解去除方法研究进展[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 288–292.
- [7] 黄艳娟, 游明珍, 许政良. 果蔬农药残留降解的方法[J]. 现代园艺, 2015, 11: 35–36.
- [8] 陈振威, 罗贵文, 腾燕媚, 等. 不同清洗方法对樱桃番茄常用农药残留去除效果研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(24): 227–229.
- [9] Smith YS, Madsen EL, Alexander M. Microbial degradation by mineralization or cometabolism determined by chemical centration and environmental [J]. Agric Food Chem, 1995, (33): 495–499.
- [10] Krol WJ, Arsenault TL, Pylypiw HM, *et al.* Reduction of pesticide residues on produce by rinsing [J]. Agric Food Chem, 2000, 48(10): 4666–4670.
- [11] 王娜, 施颖. 不同清洗方法对小白菜中有机磷农药去除效果的研究[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(18): 24–26.
- [12] 齐志彩. 不同清洗法对空心菜中氧化乐果残留的去除效果[J]. 职业与健康, 2015, 29(10): 1218–1222.
- [13] 韩礼, 侯亚西, 汪俊涵, 等. 不同清洗方式对生菜表面农药残留的降解效果[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37: 76–80.
- [14] 刘伟森, 朱珍, 张兴茂, 等. 清洗方法对蔬菜中有机磷农药残留去除效果的研究[J]. 现代食品科技, 2010, (12): 1395–1398.
- [15] 谭燕琼, 李伟安. 清除蔬菜甲胺磷污染的方法研究[J]. 卫生研

究, 1998, 27(1): 62-65.

Tan YQ, Li WA. The method of removing methamidophos from contaminated vegetables [J]. J Hyg Res, 1998, 27(1): 62-65.

- [16] 徐爱平, 王富华, 杜应琼, 等. 蔬果洗涤剂对蔬菜中三种有机磷农药的去除效果[J]. 福建农业科技, 2006, (1): 52-53.

Xu AP, Wang FH, Du YQ, *et al.* Removal effect of three organophosphorus pesticides by detergent [J]. J Fujian Agric Technol, 2006, (1): 52-53.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



李 杨, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: ly20090902@126.com



马智宏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: mazh@nrcita.org.cn