

苹果泥加工及储藏过程中6种农药残留变化

王迎鑫^{1,2}, 高庆超², 李亚辉², 吉小凤³, 张志勇², 梁颖^{2*}

(1. 江苏大学食品与生物工程学院 镇江 212013; 2. 江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 南京 210014; 3. 浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 杭州 310021)

摘要: **目的** 明确苹果泥加工及储藏过程中多菌灵、噻虫嗪、吡虫啉、啉虫脒、咪鲜胺和苯醚甲环唑残留变化规律。**方法** 通过实验室模拟加工和加速储藏实验, 采用液相色谱-质谱法检测其中多菌灵、噻虫嗪、吡虫啉、啉虫脒、咪鲜胺和苯醚甲环唑的残留变化。**结果** 建立的检测方法中, 6种农药回收率范围为80.48%~114.58%, 相对标准偏差为2.08%~6.43%, 检出限为0.10~1.25 μg/kg, 定量限为0.50~5.00 μg/kg。苹果泥加工过程中清洗步骤农药残留浓度降低12.93%~38.87%, 预煮步骤农药残留浓度降低24.61%~58.16%, 而巴氏杀菌步骤农药残留浓度略有增加($P>0.05$)。加速储藏过程中6种农药残留浓度均降低, 其中咪鲜胺在加速储藏14 d后未检出。苹果泥加工全程及储藏过程中6种农药的加工因子均小于1。**结论** 研究结果可为苹果泥中农药最大残留限量制定及消费者安全膳食引导提供参考, 获得的加工因子可用于食品安全风险评估, 提升风险评估结果的准确性。

关键词: 苹果泥; 农药残留; 液相色谱-质谱法; 加工; 储藏

Residue changes of 6 kinds of pesticides during the production and storage of apple puree

WANG Ying-Xin^{1,2}, GAO Qing-Chao², LI Ya-Hui², JI Xiao-Feng³,
ZHANG Zhi-Yong², LIANG Ying^{2*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agriculture Science, Nanjing 210014, China; 3. Institute of Food Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agriculture Science, Hangzhou 310021, China)

ABSTRACT: Objective To identify the changes of carbendazim, thiamethoxam, imidacloprid, acetamiprid, prochloraz and difenoconazole residues during processing and storage of apple puree. **Methods** The residual changes of carbendazim, thiamethoxam, imidacloprid, acetamiprid, prochloraz and difenoconazole in simulation of processing and accelerated storage experiments in the laboratory were detected by liquid chromatography-mass spectrometry. **Results** In the established detection method, the recoveries of the 6 kinds of pesticides were in the range of 80.48%–114.58%, the relative standard deviations were 2.08%–6.43%, the limits of detection were 0.10–1.25 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.50–5.00 μg/kg. During the apple puree processing, the pesticide residue concentration in the cleaning step was reduced by 12.93%–38.87%, while in the pre-cooking step was reduced by

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFE0103900)、现代农业产业技术体系建设专项(CARS-28)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFE0103900), and the Earmarked Fund for China Agriculture Research System (CARS-28)

*通信作者: 梁颖, 研究员, 主要研究方向为农产品安全与营养。E-mail: mmily555@163.com

*Corresponding author: LIANG Ying, Professor, Jiangsu Academy of Agriculture Science, Zhongling Road, Xuanwu District, Nanjing 210014, China. E-mail: mmily555@163.com

24.61%–58.16%, while that in the pasteurization step was slightly increased ($P>0.05$). The residual concentrations of 6 kinds of pesticides were all reduced during accelerated storage, and prochloraz was not detected after 14 days of accelerated storage. The processing factors of the 6 kinds of pesticides during the whole processing and storage of apple puree were all less than 1. **Conclusion** The results can provide a reference for the formulation of maximum pesticide residue limit in apple puree and the guidance of consumers' safe diet. The obtained processing factors can be used for food safety risk assessment, and the accuracy of risk assessment results can be improved.

KEY WORDS: apple puree; pesticide residue; liquid chromatography-mass spectrometry; processing; storage

0 引言

苹果由于其香气浓郁、酸甜适口,且富含维生素、有机酸、矿物质、膳食纤维等营养成分,深受消费者喜爱。我国是世界上最大的苹果生产和消费国,据联合国粮食及农业组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)统计,2020年我国苹果产量达4050万t,种植面积191万公顷,覆盖我国多省^[1-2]。在苹果种植生长过程中,轮纹病、炭疽病、斑点落叶病、蚜虫等病虫害时有发生,为保证苹果产量及质量,农药的使用不可避免^[3]。多菌灵产品登记用于苹果轮纹病的防治,咪鲜胺产品登记用于苹果炭疽病的防治,苯醚甲环唑产品登记用于苹果斑点落叶病的防治,噻虫嗪、啉虫脲及吡虫啉产品登记用于苹果蚜虫的防治。多项苹果中农药残留调查结果显示,多菌灵、噻虫嗪、咪鲜胺、啉虫脲、吡虫啉、苯醚甲环唑的检出率和超标率较高^[4-8]。

苹果中农药残留对居民健康存在安全风险,有研究表明,农药可通过多种途径引起DNA损伤,诱发神经性疾病,也会增加罹患糖尿病以及心血管疾病的风险^[9-10]。虽然国际食品法典以及我国国家标准均对苹果中农药最大残留限量都做出了明确规定^[10-11],但苹果制品中尚未规定。食品加工及储藏环节会影响食品中农药残留,已形成普遍共识^[12-13]。围绕苹果加工过程中农药残留变化的研究多集中在苹果汁、苹果酒等产品,CHEN等^[14]研究了在脉冲电场处理下苹果汁中甲胺磷和毒死蜱的残留变化,结果表明脉冲电场对甲胺磷和毒死蜱的降解有显著作用;HAN等^[15]研究了苹果酒加工过程中吡虫啉的残留变化,结果表明在苹果酒加工工艺中各个加工步骤的加工因子小于1,苹果酒中吡虫啉的残留量显著降低。苹果醋、苹果罐头加工过程农药残留变化亦有报道^[16]。目前尚未见苹果泥加工和储藏过程中农药残留变化的研究报道。苹果泥保留了苹果丰富的矿物质和多种维生素,是婴幼儿辅食中重要组成部分^[17],也是婴幼儿获取营养物质的重要来源之一。婴幼儿对农药风险耐受力低,研究苹果泥加工中农药残留变化对于提升婴幼儿食品安全具有重要意义^[18]。

农药残留检测多采用大型检测仪器,包括气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法、液相色谱-质谱法(liquid

chromatography-mass spectrometry, LC-MS)等。气相色谱法及气相色谱-质谱法对于挥发性差、热不稳定的农药检测存在一定局限性^[19],高效液相色谱法对于部分农药检测的灵敏度不足^[20],因此采用液相色谱-质谱法对农药残留进行检测。本研究选择苹果中常见农药包括多菌灵、噻虫嗪、咪鲜胺、啉虫脲、吡虫啉和苯醚甲环唑,建立LC-MS,研究6种农药在苹果泥加工及储藏过程中的残留变化规律,并计算加工因子(processing factor, PF),以期为消费者安全膳食引导提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent1290-6470 液相色谱-质谱联用仪、ZORBAX Eclipse Plus C₁₈柱(100 mm×3.0 mm, 1.8 μm)(美国安捷伦公司);FA2004 万分之一电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);DMT-2500 振荡器(上海梓桂仪器有限公司);HR/T16M 台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);LRH-250AE 生化培养箱(广东泰宏君科学仪器股份有限公司)。

多菌灵(C₉H₉N₃O₂, CAS: 10605-21-7)、噻虫嗪(C₈H₁₀ClN₅O₃S, CAS: 153719-23-4)、咪鲜胺(C₁₅H₁₆Cl₃N₃O₂, CAS: 67747-09-5)、啉虫脲(C₁₀H₁₁ClN₄, CAS: 135410-20-7)、吡虫啉(C₉H₁₀ClN₅O₂, CAS: 138261-41-3)、苯醚甲环唑(C₁₉H₁₇C₁₂N₃O₃, CAS: 119446-68-3)(纯度>98%,上海安谱瑾世标准技术服务有限公司);乙腈(色谱纯,德国默克公司);氯化钠、无水硫酸镁(分析纯,上海源叶生物科技有限公司);N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C₁₈、甲酸(色谱纯,上海基翎生物科技有限公司)。

1.2 苹果泥加工及储藏方法

苹果泥加工过程参考LUCIE等^[21]的方法,根据实验室情况略作调整。具体步骤如下:(1)清洗,选取大小一致、洁净无损伤的苹果,自来水冲洗15s,流速为1.6L/min,自然晾干;(2)破碎,将清洗后的苹果切成约3cm×3cm块状,放入破碎机中破碎;(3)预煮,将苹果碎块放入沸水浴中预煮1min后捞出;(4)打浆,将预煮后的苹果碎块放入打浆机中,按200mg/kg加入抗坏血酸后打浆,得到苹果泥;

(5)巴氏杀菌, 苹果泥置于玻璃罐中加盖于 90°C 加热 15 min;
 (6)加速储藏, 将杀菌后的苹果泥密封, 54°C±2°C 下储藏, 分别于 4、8、14 d 取样检测其农药残留变化^[22]。

1.3 农药残留检测方法

1.3.1 样品提取与净化

准确称取 5.0 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈振荡提取 30 min (2500 r/min), 加入 5.0 g 氯化钠后继续振荡 2 min, 5000 r/min 离心 5 min。取上层有机相 2 mL 于 10 mL 离心管中, 分别加入 1.0 g 无水硫酸镁、100.0 mg PSA 和 100.0 mg C₁₈, 振荡混匀后 5000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 待 LC-MS 检测。

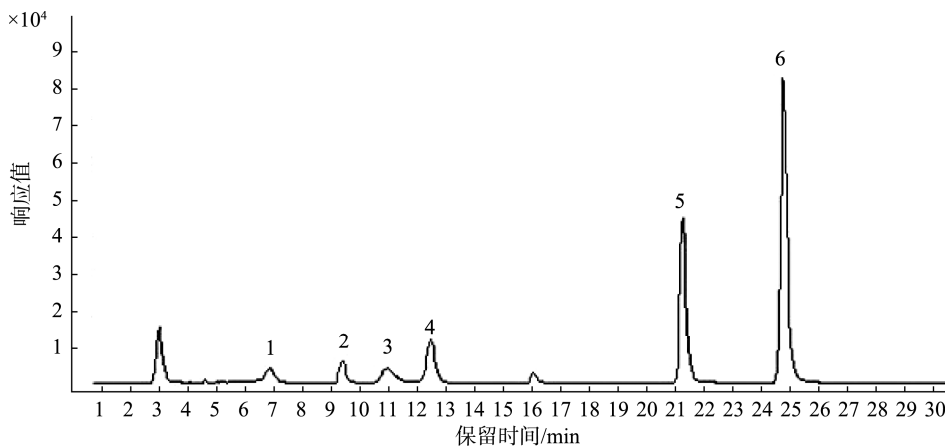
1.3.2 仪器检测条件

色谱柱为 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 柱(100 mm×3.0 mm, 1.8 μm), 柱温为 40°C, 进样量为 5 μL。流动相 A 为 0.05% 甲酸水, B 为乙腈, 梯度洗脱程序为 0.0~10.0 min, 90% A~40% A, 流速 200~300 μL/min; 10.01~12.0 min, 40% A, 流速 50 μL/min; 12.01~20.0 min, 40% A~20% A, 流速 200 μL/min; 20.01~25.0 min, 20% A~5% A, 流速 200 μL/min; 25.01~40.0 min, 90% A, 流速 200 μL/min。6470 电喷雾三重四极

杆串联质谱, 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)正离子模式, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测, 离子源温度为 300°C, 雾化器压力为 103 kPa; 干燥气流速为 11 L/min; 毛细管电压为 4.0 kV。6 种农药标准的总离子流图见图 1, 横坐标为时间, 纵坐标为检测响应值。农药碎片离子及质谱检测参数见表 1, 农药碎片离子用于农药定性和定量检测。

1.3.3 标准溶液的配制及标准曲线制作

分别准确称取 10 mg 农药标准品, 用乙腈溶解配制成 1000 mg/L 的标准储备液, 置于 4°C 冰箱保存待用。分别取农药标准储备液 1.0 mL 混合, 乙腈稀释至 10.0 mL, 配制成 100 mg/L 的农药混合标准溶液。乙腈稀释农药混合标准溶液至浓度分别为 1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00、100.00、200.00、500.00、1000.00 μg/kg 的系列溶剂混合标准溶液。取 5.0 g 空白苹果样品按上述提取净化步骤获得空白苹果基质提取液, 提取液稀释农药混合标准溶液至浓度分别为 1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00、100.00、200.00、500.00、1000.00 μg/kg 的系列基质混合标准溶液。系列混合标准溶液按 1.3.2 的仪器条件检测, 分别得出溶剂标准曲线和基质标准曲线。



注: 1: 多菌灵; 2: 噻虫嗪; 3: 吡虫啉; 4: 啶虫脒; 5: 咪鲜胺; 6: 苯醚甲环唑。

图 1 农药标准品总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of pesticides

表 1 农药碎片离子及质谱参数

Table 1 Fragment ions and MS parameters of pesticides

农药	保留时间/min	母离子[M+H] ⁺ (m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞气能量/V
多菌灵	6.71	192.1	160.1 [*] /132.1	110	15/20
噻虫嗪	9.15	292.1	211.2 [*] /181.1	90	5/20
吡虫啉	11.41	256.1	175.1 [*] /209.1	110	15/10
啶虫脒	12.50	223	126 [*] /56	115	20/15
咪鲜胺	21.41	376.1	308 [*] /266	95	5/10
苯醚甲环唑	24.80	406.2	250.9 [*] /337	145	20/15

注: *表示为定量离子。

1.3.4 添加回收率及最低检出限/定量限实验

称取 5.0 g 苹果空白样品, 分别添加 10.00、100.00、1000.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的混合标准溶液, 每个水平重复 5 次, 同时设空白对照, 按照 1.3.1 进行提取净化, 1.3.2 条件进行检测。计算添加回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。回收率为实际检出农药浓度与添加农药浓度的百分比。对空白苹果基质添加 5 种农药混合标准品, 用空白基质提取液逐级稀释, 按 3 倍信噪比计算各农药的检出限(limit of detection, LOD), 当信噪比 S/N 为 3 时, 对应农药浓度即为检出限, 按 10 倍信噪比计算定量限(limit of quantification, LOQ), 当信噪比 S/N 为 10 时, 对应农药浓度即为定量限。

1.4 数据处理

采用 Excel 2019 对数据进行处理和加工因子的计算, 采用 SPSS 20.0 进行差异显著性分析。根据联合国粮食及农业组织/世界卫生组织农药残留联席会议(Joint Meeting of Pesticide Residues, JMPR)规定, PF 通常用于评估食品加工对农药残留的影响^[23]。PF 为加工后农药残留浓度与加工前农药残留浓度的比值, PF 值大于 1 表示加工后农药残留浓度增加, PF 值小于 1 表示加工后农药残留浓度降低^[24]。如果样品中的农药残留浓度低于 LOQ, 则取 LOQ 值用于计算 PF^[25]。

2 结果与分析

2.1 检测方法的验证

溶剂标准曲线和基质标准曲线中, X 为农药浓度, Y 为定量离子峰面积, 6 种农药定量离子峰面积与对应浓度的线性相关系数均在 0.999 以上, 线性良好。基质效应(matrix effect, ME)是基质标准曲线斜率和溶剂标准曲线斜率的差与溶剂标准曲线斜率的比值。 $|\text{ME}| \leq 20\%$ 为弱基质效应, $20\% < |\text{ME}| \leq 50\%$ 为中等基质效应, $|\text{ME}| > 50\%$ 则为强基质效应^[26-28]。苹果样品中 ME 的存在会干扰检测方法的准确性。如表 2 所示, 啶虫脒表现为弱基质效应, 吡虫啉和咪鲜胺表现为中等基质效应, 多菌灵、噻虫嗪和苯醚甲环唑表现为强基质效应。为降低基质效应干扰, 方法选取基质标准曲线进行定量分析。

6 种农药的 LODs 范围为 0.10~1.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中咪鲜胺和苯醚甲环唑的 LODs 最低。6 种农药的 LOQs 范围为 0.50~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中咪鲜胺的 LOQs 最低。农药不同添加浓度的平均回收率在 80.48%~114.58%之间, RSDs 在 2.08%~6.43%之间, 建立的方法符合农药残留分析的要求^[29]。

2.2 苹果泥不同加工步骤农药残留变化

2.2.1 清洗步骤

每个苹果空白样品用 10.0 mL 10 mg/kg 农药混合标准品浸润表面, 于通风橱内自然晾干 24 h 后检测, 6 种农药呈现不同的残留初始浓度, 具体见表 3。清洗是最常见的加工步骤, 苹果经自来水冲洗 15 s 后, 噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒和多菌灵残留浓度分别显著降低 38.87%、31.56%、29.50%和 13.05% ($P < 0.05$), 咪鲜胺和苯醚甲环唑残留浓度分别降低 12.93%和 17.88% ($P > 0.05$)。推测此步骤的农药残留降低程度与农药水溶性相关, 6 种农药中噻虫嗪(4100 mg/L)、吡虫啉(610 mg/L)和啶虫脒(2950 mg/L)的水溶性明显高于多菌灵(8.0 mg/L)、咪鲜胺(26.5 mg/L)和苯醚甲环唑(15.0 mg/L)^[30], 导致清洗后其农药残留浓度低, 这与 CÁMARA 等^[31]的研究结果一致。同时, 农药残留降低程度也与农药的辛醇水分分配系数($\log P_{o/w}$)相关, $\log P_{o/w}$ 越低, 说明该物质越亲水^[32-33], 噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒的 $\log P_{o/w}$ 分别为 -0.13、0.57、0.8^[31], 相比于其他农药低, 因此清洗步骤降低其残留浓度的效果较好。

2.2.2 预煮步骤

清洗后的苹果破碎后, 碎块于沸水浴中预煮 1 min, 主要是为了破坏酶活性, 保持原有色泽。与清洗后农药残留浓度相比, 预煮后多菌灵、啶虫脒、吡虫啉、噻虫嗪残留浓度分别显著降低 58.16%、52.90%、48.26%和 44.31% ($P < 0.05$), 苯醚甲环唑和咪鲜胺分别降低 25.53%和 24.61% ($P > 0.05$)。除了农药残留部分溶解于沸水中, 高温导致农药发生热蒸发和热降解也是农药残留浓度降低的主要原因^[34-36]。农药的蒸气压越高, 其挥发性越高, 加热状态下农药残留浓度越低^[37]。预煮步骤多菌灵残留浓度降低效果最好, 可能因为其具有较高的蒸气压(0.09 mPa, 20°C)。其他农药噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、咪鲜胺、苯醚甲环唑 20°C 下的蒸气压分别为 6.6×10^{-6} 、 4×10^{-7} 、 1.73×10^{-4} 、0.15、 3.33×10^{-5} mPa^[30]。

表 2 6 种农药基质标准曲线、相关系数、基质效应、检出限、定量限和回收率($n=5$)

Table 2 Equation of linear regression, calibration curve coefficients, ME, LODs, LOQs, recoveries of 6 kinds of pesticides ($n=5$)

农药	线性回归方程	相关系数(r^2)	ME/%	LODs/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQs/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	(平均回收率 \pm RSDs)/%		
						10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1000.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$
多菌灵	$Y=744.9475X-2016.4546$	0.9991	-53	1.00	3.00	94.03 \pm 6.05	97.40 \pm 5.75	95.05 \pm 3.69
噻虫嗪	$Y=469.6060X+2651.0715$	0.9992	110	1.25	5.00	87.59 \pm 5.08	105.92 \pm 3.52	110.78 \pm 3.25
吡虫啉	$Y=478.1890X+380.6912$	0.9999	32	1.25	5.00	97.97 \pm 5.20	112.77 \pm 6.43	112.74 \pm 5.07
啶虫脒	$Y=1829.6170X+11523.9047$	0.9993	10	0.25	1.00	109.63 \pm 4.78	105.00 \pm 4.71	107.45 \pm 2.08
咪鲜胺	$Y=5610.4993X+14121.8002$	0.9997	41	0.10	0.50	80.48 \pm 5.87	89.50 \pm 3.23	102.92 \pm 4.41
苯醚甲环唑	$Y=11012.8221X+7166.5104$	0.9999	66	0.10	1.00	101.52 \pm 3.37	113.85 \pm 4.25	114.58 \pm 4.60

表 3 苹果泥加工和加速储藏过程中 6 种农药残留变化($n=3$)
Table 3 Residues of 6 kinds of pesticides in samples during apple puree production and accelerated storage ($n=3$)

处理方式	步骤	农药残留浓度(平均值±标准偏差)/(μg/kg)					
		多菌灵	噻虫嗪	吡虫啉	啶虫脒	咪鲜胺	苯醚甲环唑
加工	初始浓度	397.35±7.57 ^a	558.38±0.20 ^a	569.53±8.31 ^a	285.46±14.87 ^a	311.51±0.09 ^a	362.21±3.11 ^a
	清洗	345.51±6.03 ^b	341.36±11.29 ^b	389.78±11.89 ^b	201.24±6.91 ^b	271.24±20.27 ^{ab}	297.45±18.13 ^{ab}
	预煮	144.56±4.56 ^c	190.12±29.31 ^c	201.69±5.35 ^c	94.77±5.86 ^c	204.50±59.78 ^b	221.52±69.39 ^{bc}
	巴氏杀菌	148.47±2.76 ^c	193.02±20.69 ^c	207.65±0.84 ^c	97.20±6.49 ^c	228.15±24.86 ^b	271.51±26.76 ^{abc}
	加速储藏 4 d	101.59±9.12 ^d	28.37±9.54 ^d	117.88±13.9 ^d	19.84±4.88 ^d	64.83±5.00 ^c	180.31±50.03 ^{cd}
加速储藏	加速储藏 8 d	90.10±4.44 ^d	17.69±4.79 ^d	109.25±5.26 ^d	18.31±7.09 ^d	9.62±2.64 ^c	170.11±0.92 ^{ce}
	加速储藏 14 d	55.79±1.36 ^e	5.09±1.56 ^d	55.20±0.40 ^e	7.19±2.15 ^d	<0.10	96.33±8.96 ^{de}
	降解动力学方程	$Y=0.1438e^{-0.066x}$	$Y=0.1292e^{-0.244x}$	$Y=0.1965e^{-0.089x}$	$Y=0.0676e^{-0.171x}$	$Y=0.4107e^{-0.556x}$	$Y=0.2649e^{-0.07x}$
	R^2	0.9772	0.9281	0.9520	0.8783	0.9618	0.9513
	$t_{1/2}$	10.50	2.84	7.79	4.05	1.25	9.90

注: 不同字母表示农药在不同加工步骤后残留浓度差异显著($P<0.05$); 降解动力学方程中, Y 为农药浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$, x 为时间, d 。

2.2.3 巴氏杀菌步骤

预煮后的苹果碎块打浆, 置于玻璃罐中加盖 90°C 加热 15 min 进行巴氏杀菌。巴氏杀菌步骤后, 6 种农药的残留浓度略有增加但差异均不显著($P>0.05$)。这可能是杀菌过程中苹果泥中水分略蒸发而 6 种农药在 90°C 短时间内性质较为稳定造成。ANNA 等^[38]发现桃泥经杀菌处理后, 其甲基毒死蜱、杀螟硫磷、腐霉利、乙烯菌核利残留均无明显变化且腐霉利有增加, 与本研究结果一致。

2.3 苹果泥加速储藏过程农药残留变化

经巴氏杀菌后的苹果泥密封, 54°C±2°C 下加速储藏 14 d。由表 3 可以看出, 加速储藏过程中, 随着储藏时间增加, 农药残留浓度逐步降低。储藏 14 d 时, 6 种农药残留浓度降低幅度均大于 73.41%, 其中咪鲜胺未检出。多菌灵、噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、咪鲜胺、苯醚甲环唑在苹果泥加速储藏过程中降解动态均符合一级动力学方程, 降解动力学方程以巴氏杀菌后的农药残留浓度为原始沉积量, 半衰期分别为 10.50、2.84、7.79、4.05、1.25、9.90 d, 其中多菌灵降解最慢, 而咪鲜胺最快。在加速储藏过程中, 温度是主要影响因素, 咪鲜胺降解快可能是因为其蒸气压力较高, 为 0.15 mPa^[30], 而其他农药蒸气压力较低。MOSTAFA 等^[39]的研究结果也表明随着储藏时间的增长, 黄瓜中乙硫磷和吡虫啉的残留浓度减少, 这与本研究中随着储藏时间的增长, 农药残留浓度减少是一致的。

2.4 苹果泥加工过程中的加工因子

PF 通常用于评估食品加工对农药残留的作用, 可用于食品中农药残留风险评估以及为食品中最大残留限量(maximum residue limit, MRL)制定提供参考^[40]。PF 越低, 说明加工对食品中农药残留浓度降低效果越好。苹果泥不同加工步骤和加速储藏过程中 6 种农药的 PF 见表 4。由表 4 可以看出, 不同加工步骤对苹果泥中的农药残留浓度作用不同, 清洗和预煮 6 种农药的 PF 均小于 1, 且预煮的 PF 小于清洗的 PF, 说明预煮可以更好地降低农药残留浓度。巴氏杀菌步骤 6 种农药的 PF 均大于 1, 说明该步骤中农药残留浓度有所增加, 可能是由于杀菌过程中苹果泥中水分略蒸发造成。苹果泥加工全程 6 种农药的 PF 均小于 0.75, 可以认为苹果泥加工步骤可以有效降低农药残留浓度。苹果泥加速储藏步骤的 PF 均小于 1, 随着储藏时间增加, 农药的 PF 越小, 加速储藏 14 d 后多菌灵、噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、咪鲜胺、苯醚甲环唑的 PF 为 0.38、0.03、0.27、0.07、<LOQ、0.35, 说明加速储藏可以有效降低农药残留浓度。由于农药数量及食品种类繁多, 不同农药在不同食品不同加工步骤中的 PF 各不相同, 尽管目前相关研究已经确定数千个农药 PF, 但这对于饮食暴露风险评估依然是远远不够的^[41]。同时, 农药 PF 的研究不宜局限于单一加工步骤, 而应侧重食品加工全程 PF 的系统研究, 更有利于目标食品安全风险评估^[42]。

表 4 苹果泥加工和加速储藏过程 6 种农药的加工因子
Table 4 Processing factors of the 6 kinds of pesticides during apple puree production and accelerated storage

处理方式	步骤	多菌灵	噻虫嗪	吡虫啉	啶虫脒	咪鲜胺	苯醚甲环唑
加工	清洗	0.87	0.61	0.68	0.70	0.87	0.82
	预煮	0.42	0.56	0.52	0.47	0.75	0.74
	巴氏杀菌	1.03	1.02	1.03	1.03	1.12	1.22
	加工全程	0.38	0.35	0.36	0.34	0.73	0.75
加速储藏	加速储藏 4 d	0.68	0.15	0.57	0.20	0.28	0.66
	加速储藏 8 d	0.60	0.09	0.53	0.19	0.04	0.63
	加速储藏 14 d	0.38	0.03	0.27	0.07	<LOQ	0.35

3 结 论

本研究以婴幼儿辅食中最常见的苹果泥为研究对象, 探究多菌灵、噻虫嗪、咪鲜胺、啉虫脒、吡虫啉和苯醚甲环唑在加工过程中的农药降解规律。苹果泥不同加工步骤对农药残留影响不同, 农药的理化性质会影响农药在加工步骤中的残留水平。苹果泥加工清洗步骤农药残留浓度降低 12.93%~38.87%, 可能由于农药的溶解度和 $\log P_{o/w}$ 不同导致。预煮步骤农药残留浓度降低 24.61%~58.16%, 其中对多菌灵去除效果更明显, 主要由于水中溶解以及热蒸发和热降解作用使农药残留降低。巴氏杀菌步骤农药残留浓度略有增加, 但差异不显著。加速储藏 14 d 后农药残留浓度大幅降低。苹果泥加工全程 6 种农药的 PF 均小于 0.75, 加速储藏 14 d 各农药的 PF 均小于 0.38, 可以认为苹果泥加工及储藏过程可以有效降低农药残留浓度。研究确定的 PF 可用于预测苹果泥加工及储藏过程中农药残留水平, 为苹果泥安全风险评估提供依据, 若将研究结果引入膳食暴露风险评估体系, 可以降低风险评估结果的不确定性。

参考文献

- [1] Food and Agriculture Organization. [DB/OL]. <https://www.fao.org/faostat/zh/#data/QCL> [2022-08-18].
- [2] 匡立学, 聂继云, 李银萍, 等. 中国不同地区‘富士’苹果品质评价[J]. 中国农业科学, 2020, 53(11): 2253-2263.
KUANG LX, NIE JY, LI YP, *et al.* Quality evaluation of ‘Fuji’ apples cultivated in different regions of China [J]. *Sci Agric Sin*, 2020, 53(11): 2253-2263.
- [3] 王江柱, 周宏宇, 李铁旺. 我国苹果树病虫害防治用药与登记状况分析及探讨[J]. 中国果树, 2022, (7): 1-9.
WANG JZ, ZHOU HY, LI TW. Analysis and discussion of the pesticide utilization and registration for the apple tree pests and diseases in China [J]. *Chin Fruits*, 2022, (7): 1-9.
- [4] 刘瑜, 张彤, 杨潇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测植物源加工食品中农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7255-7261.
LIU Y, ZHANG T, YANG X, *et al.* Determination of pesticide residues in processed foods of plant origin by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7255-7261.
- [5] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 苹果中 4 种常用农药残留及其膳食暴露评估[J]. 中国农业科学, 2016, 49(7): 1289-1302.
YE ML, NIE JY, XU GF, *et al.* Residue and dietary exposure risk assessment of four pesticides in apple [J]. *Sci Agric Sin*, 2016, 49(7): 1289-1302.
- [6] 董峰光, 刘国胜, 宫春波, 等. 某苹果主产区苹果中农药残留污染状况调查分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(17): 204-208.
DONG FG, LIU GS, GONG CB, *et al.* Survey and analysis of pesticide residues contamination status in apple in major production areas [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(17): 204-208.
- [7] GUO FQ, YAN C, FENG RH, *et al.* Risk assessment of fungicide pesticide residues in vegetables and fruits in the mid-western region of China (Article) [J]. *J Food Compos Anal*, 2021, 95: 103663.
- [8] CHEN R, XUE XM, WANG GP, *et al.* Determination and dietary intake risk assessment of 14 pesticide residues in apples of China [J]. *Food Chem*, 2021, 351: 129266.
- [9] CATERINA L, EMANUELE C, DIANA C, *et al.* Oxidative stress and DNA damage in agricultural workers after exposure to pesticides [J]. *J Occup Med Toxicol*, 2021, 16(1): 1-7.
- [10] MICHAEL CRA, JANE AH, FREYA K. Health effects of chronic pesticide exposure: Cancer and neurotoxicity [J]. *Annu Rev Public Health*, 2004, 25(1): 155-197.
- [11] Food standards. [DB/OL]. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticides/en/> [2022-12-02].
- [12] 程金金, 吴世文, 陈小龙, 等. 桃脆片加工过程中 3 种农药残留动态[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(2): 517-524.
CHENG JJ, WU SW, CHEN XL, *et al.* Dynamics of three pesticide residues during the processing of peach crisps [J]. *Jiangsu J Agric Sci*, 2021, 37(2): 517-524.
- [13] 向嘉, 柴勇, 褚能明, 等. 五种加工方式对黄瓜中 10 种农药残留的去除效果[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 345-351.
XIANG J, CHAI Y, CHU NM, *et al.* Removal efficiencies of ten pesticide residues from cucumber by five processing methods [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2019, 21(3): 345-351.
- [14] CHEN F, ZENG LQ, ZHANG YY, *et al.* Degradation behavior of methamidophos and chlorpyrifos in apple juice treated with pulsed electric fields [J]. *Food Chem*, 2009, 112(4): 956-961.
- [15] HAN YT, DONG FS, XU J, *et al.* Residue change of pyridaben in apple samples during apple cider processing [J]. *Food Control*, 2014, 37: 240-244.
- [16] 卢海博, 魏东, 高宝嘉. 六种新烟碱类杀虫剂残留在苹果实验室模拟加工中的变化[J]. 农药学报, 2020, 22(1): 131-137.
LU HB, WEI D, GAO BJ. Changes of residues of 6 neonicotinoids in apple process through the laboratory simulated experiments [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2020, 22(1): 131-137.
- [17] PAN Y, LIYA D, ZHENG YD, *et al.* Food groups consumed by infants and toddlers in urban areas of China [J]. *Food Nutr Res*, 2016, 60: 30289.
- [18] 段锦森, 高庆超, 李亚辉, 等. 我国与国际食品法典委员会和欧盟婴幼儿食品安全标准中风险因子限量差异分析与思考[J]. 食品科学, 2022, 43(9): 300-309.
DUAN JM, GAO QC, LI YH, *et al.* Analysis and thinking of the differences in risk factor limits among Chinese, Codex Alimentarius Commission (CAC) and European Union (EU) infant food safety standards [J]. *Food Sci*, 2022, 43(9): 300-309.
- [19] 陈言凯. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 6 种农药残留[J]. 安徽化工, 2016, 42(2): 89-91.
CHEN YK. Determination of 6 pesticide residues in tea by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. *Anhui Chem Ind*, 2016, 42(2): 89-91.
- [20] 方向丽. 超高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 15 种农药残留[J].

- 现代农业科技, 2022, (20): 166–169.
- FANF XL. Determination of 15 pesticide residues in tea by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. Mod Agric Sci Technol, 2022, (20): 166–169.
- [21] LUCIE J, HELENA Č, JAN P, *et al.* Effect of processing of apple puree on patulin content [J]. Food Control, 2011, 22(6): 977–981.
- [22] Organisation for Economic Co-operation and Development. Organization for Economic Co-operation and Development. 2014. Guidance document for storage stability testing of plant protection and biocidal products. Paris (France): OECD Environment, Health and Safety Publications [EB/OL]. [2016-12-15]. [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO\(2015\)32&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO(2015)32&doclanguage=en) [2022-08-18].
- [23] Food and Agriculture Organization. 2006. Updating the principles and methods of risk assessment: MRLs for pesticides and veterinary drugs [DB/OL]. <https://www.fao.org/3/al932e/al932e.pdf> [2022-08-18].
- [24] ELENA H, SUSAN SH, METTE EP. Processing factors of pesticide residues in biscuits and their relation to the physicochemical properties of pesticides [J]. Food Addit Contam A, 2020, 37(10): 1695–1706.
- [25] BFR compilation of processing factors for pesticides residues (version 2.0) [EB/OL]. <http://www.bfr.bund.de/en/pesticides-579.html> [2022-08-18].
- [26] LI RJ, LIU TJ, CUI SH, *et al.* Residue behaviors and dietary risk assessment of dinotefuran and its metabolites in *Oryza sativa* by a new HPLC-MS/MS method [J]. Food Chem, 2017, 235: 188–193.
- [27] BAI AJ, LIU SW, CHEN A, *et al.* Residue changes and processing factors of eighteen field-applied pesticides during the production of Chinese Baijiu from rice [J]. Food Chem, 2021, 359: 129983.
- [28] SUCHI C, HEMLATTA KP, HETAL NG, *et al.* Evaluation of matrix effects in multiresidue analysis of pesticide residues in vegetables and spices by LC-MS/MS [J]. J AOAC Int, 2017, 100(3): 616–623.
- [29] Europäische Union. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document N° SANTE/11312/2021 [EB/OL]. [2022-01-01]. <https://www.accredia.it/en/documento/guidance-sante-11312-2021-analytical-quality-control-and-method-validation-procedures-for-pesticide-residues-analysis-in-food-and-feed/> [2022-08-18].
- [30] Pesticide properties database [DB/OL]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/116.htm> [2022-08-18].
- [31] CÁMARA MA, CERMEÑO S, MARTÍNEZ G, *et al.* Removal residues of pesticides in apricot, peach and orange processed and dietary exposure assessment [J]. Food Chem, 2020, 325: 126936.
- [32] ACOGLU B, OMEROGU PY. Effectiveness of different type of washing agents on reduction of pesticide residues in orange (*Citrus sinensis*) [J]. LWT-Food Sci Technol, 2021, 147: 111690.
- [33] BURAK P, OSMAN T. Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in *Capsicum annuum* pepper with LC-MS/MS [J]. J Environ Sci Health B, 2020, 55(1): 1–10.
- [34] NURAN Y, YAKUP SV. Effects of processing and storage on pesticide residues in foods [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2020, 60(21): 3622–3641.
- [35] XIAO HW, PAN ZL, DENG LZ. Recent developments and trends in thermal blanching-A comprehensive review [J]. Inf Proces Agric, 2017, 4(2): 101–127.
- [36] ATHULYA R, KANG BK, SANJAY KS. Effect of washing and boiling on pesticide residue reduction of diafenthuron in brinjal and cabbage [J]. J Entomol Zool Stud, 2019, 7(3): 1511–1517.
- [37] LI CJ, ZHU HM, LI CY, *et al.* The present situation of pesticide residues in China and their removal and transformation during food processing [J]. Food Chem, 2021, 354: 129552.
- [38] ANNA MB, ROSITSA IM, DEYANA DS. Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food [J]. Food Addit Contam, 2006, 23(9): 895–901.
- [39] MOSTAFA L, AMIN P, MOHAMMAD TS, *et al.* Determination of pesticides residues in cucumbers grown in greenhouse and the effect of some procedures on their residues [J]. Iran J Public Health, 2016, 45(11): 1481–1490.
- [40] GONZALEZ RRM, RIAL OR, CANCHO GB, *et al.* A review on the fate of pesticides during the processes within the food-production chain [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2016, 51(2): 99–114.
- [41] REBEKKA S, GERDA VD, MICHAEL H, *et al.* Database of processing techniques and processing factors compatible with the EFSA food classification and description system foodex 2 objective 3: European database of processing factors for pesticides in food [J]. External Sci Rep, 2018, 15(10): 1–50.
- [42] LI CJ, ZHU HM, LI CY, *et al.* The present situation of pesticide residues in China and their removal and transformation during food processing [J]. Food Chem, 2021, 354(2): 129552.

(责任编辑: 张晓寒 黄周梅)

作者简介



王迎鑫, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 13906430855@163.com

梁颖, 研究员, 主要研究方向为农产品安全与营养。

E-mail: mnily555@163.com