

## 罐头用的法国豆原料中有机磷农药去除方法 Removal of Organic Phosphorus Pesticide Residues in French Beans for Canned Food

刘晓松<sup>1</sup>, 黄大新<sup>1</sup>, 童张法<sup>2</sup>, 黄日波<sup>3</sup>, 孔祥军<sup>1</sup>

LIU Xiao-song<sup>1</sup>, HUANG Da-xin<sup>1</sup>, TONG Zhang-fa<sup>2</sup>, HUANG Ri-bo<sup>3</sup>, KONG Xiang-jun<sup>1</sup>

(1. 广西出入境检验检疫局技术中心, 广西南宁 530021; 2. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 3. 广西科学院, 广西南宁 530007)

(1. Guangxi Technology Center of Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanning, Guangxi, 530021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 3. Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China)

**摘要:**采用正交设计方法,选取臭氧处理时间(0, 5, 10, 15, 20min)、浸泡时间(5, 10, 15, 20, 25min)、漂洗次数(1, 2, 3, 4, 5次)、添加剂种类(洗涤剂、食用碱、醋精、食醋和淀粉)4个因素,设置不同组合,研究广西出口罐头用的法国豆原料中乐果、敌敌畏、三唑磷和甲胺磷4种常用有机磷农药残留的去除效果。结果表明,各种处理对法国豆中4种农药均有一定的去除作用,去除率分别为乐果26.61%~78.75%、敌敌畏8.10%~62.86%、三唑磷75.26%~95.25%和甲胺磷16.45%~79.45%。以4种农药平均去除率为评价依据,影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型>浸泡时间>臭氧处理时间>漂洗次数。去除方法优化组合为将法国豆原料放入2%食醋或食用碱水溶液,用臭氧处理20min,继续浸泡25min,用自来水漂洗2次,每次1min。臭氧对4种农药去除效果的影响次序为甲胺磷>乐果>敌敌畏>三唑磷,臭氧处理时密封,去除率均高于敞口的处理,处理方式对结果的影响次序为敌敌畏>乐果>甲胺磷>三唑磷。

**关键词:**农药残留 臭氧 去除效果 法国豆

**中图分类号:** O657.7; S482.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2007)03-0274-04

**Abstract:** A trial was conducted for obtaining the better method to remove residues of Dimethoate, Dichlorvos, Triazophos and Methamidophos in French beans. The trial was designed by orthogonal array. The treatment factors are Ozone at levels of 0, 5, 10, 15, 20 min, soakage at levels of 5, 10, 15, 20, 25min, rinse at levels of 1, 2, 3, 4, 5 times, and additions including detergent, dietary alkali, edible vinegar, starch. The French beans were collected from Guangxi. In the trail, the removal of Dimethoate, Dichlorvos, Triazophos and Methamidophos in French bean were 26.61% to 78.75%, 8.10% to 62.86%, 75.26% to 95.25% and 16.45% to 79.45%, respectively. The sequence of four influence factors was additions>soakage time>Ozone>rinse. The best treatment was that French beans were in the water contained 2% edible vinegar for 20 min under Ozone, and kept in the above water without Ozone for 25 min, finally rinsed with tap water for twice with each time 1 min. The influence sequence of ozone on removal of four pesticide residues was Methamidophos>Dimethoate>Dichlorvos>Triazophos. In the Ozone treatment, the removal in the seal-treated was better than in the open-treated.

**Key words:** pesticide residues, Ozone, removal effect, French beans

收稿日期: 2007-03-02

修回日期: 2007-05-22

作者简介: 刘晓松(1965-), 男, 高级工程师, 主要从事进出口食品检验工作。

随着全球经济一体化的不断推进, 农药残留作为

技术壁垒在农产品国际贸易中越来越引起各国政府的关注,世界各国对农产品中有害物质的残留均制定了严格的控制标准。我国每年均有因农产品中农残超标而被国外退货或销毁的现象发生。因此,选择有效的方法去除蔬果上的残留农药,已成为当前人民群众迫切关心的问题,也是我国农产品出口贸易中亟待解决的技术难题,是农药安全使用研究热点之一。

目前,用于水果蔬菜的农药主要为有机磷和菊酯类农药。有机磷农药主要有乐果、敌敌畏、三唑磷、甲胺磷等。菊酯类农药主要有氯氰菊酯、氰戊菊酯等,这类农药杀虫谱广且效率高、易降解,对人畜毒性小,目前正在逐步取代毒性较大的有机磷类农药。由于目前我国农药品种结构不合理,加之有些使用者违反规定不合理使用农药,以及农药残留监管力度不够等原因,致使我国农药残留问题比较突出。应用臭氧、洗涤剂、高温或热水处理等物理、化学方法可以去除蔬菜、水果中的残留农药<sup>[1~7]</sup>。本文研究广西出口罐头用的法国豆原料中残留有机磷农药去除方法的不同组合,以期优化筛选出一种简单有效的去除方法,能有效降低法国豆中的有机磷农药残留量。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

丙酮、乙酸乙酯为分析纯,重蒸后使用。其余试剂除非特别说明,均为分析纯。

无水硫酸钠 550 C 灼烧 4h,冷却后备用。

乐果(Dimethoate)、敌敌畏(Dichlorvos)、三唑磷(Triazophos)、甲胺磷(Methamidophos)标准品购自农业部农药检定所,平时置于 4 C 冰箱保存,临用时根据需要用丙酮稀释成适当含量的标准溶液。

实验用法国豆原料来源于广西各出口罐头生产厂,在一个年工作周期内,按季度抽取代表性样品。

### 1.2 仪器设备

PE Clause 500 气相色谱仪(带氮磷检测器),色谱柱:Agilent DB-1701,30 m×0.32 mm×0.25 m 毛细管柱(美国 PE 公司生产);AE 240 型分析天平(精度 0.00001g,上海梅特勒-托利多公司生产);LG10-2.4A 型离心机(北京医用离心机厂生产);PP 材质带盖刻度离心管(50ml,上海安谱科学仪器有限公司生产);N-1000 型旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司上海分公司生产);SQ2119 多功能食品加工机(上海帅佳电子科技有限公司生产);活性炭小柱(0.25g,3 ml)和固相萃取装置(美国 SUPELCO 公司生产);GL3188 型多功能杀菌机(臭氧发生量 230mg/h,深圳广磊电子有限公司生产)。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 样品预处理

将法国豆原料洗净,用吸水纸吸干表面水。将清洗过的法国豆用乐果、敌敌畏、三唑磷和甲胺磷 4 种农药标准稀释液各浸泡 5min,取出自然晾干,于室温放置 12h,待用。4 种农药的稀释倍数分别按 0.1、1.0、5.0mg/L 水平进行稀释。

### 1.3.2 农药残留去除处理方法

量取一定量的添加剂(洗涤剂、食用碱、醋精、食醋和淀粉),加入自来水至 1 L 制成 2% 农药残留去除处理液,取经农药处理的法国豆样品约 150 g,整体浸入处理液中,通入臭氧处理 0~20min,然后停止通臭氧,继续浸泡 5~25min,取出法国豆样品,用自来水漂洗 1~5 次,每次 1min,用吸水纸吸干表面水,待提取、检测。同时取未经农药残留去除处理的法国豆样品作为对照。每处理重复 3 次。

### 1.3.3 提取方法

分别取经农药残留去除处理和未经农药残留去除处理的法国豆样品各 100 g,用多功能食品加工机匀浆,从中准确称取匀浆 20g,加入 50ml 丙酮、振荡提取 30min,过滤,残渣再用 50ml 丙酮重复提取二次,每次 25ml。合并提取液于分液漏斗中,用正己烷 120ml 分 3 次萃取,收集正己烷层,经无水硫酸钠脱水后于旋转蒸发器上浓缩至近干。用少量正己烷溶解残渣和洗涤瓶壁,经活性炭小柱净化后用氮吹仪吹干并定容至 1ml,供气相色谱检测。

### 1.3.4 添加回收率测定

在法国豆样品中,添加 4 种农药标准品溶液,使添加浓度为 0.1、1.0、5.0mg/L,摇匀,静置平衡 30min 后按 1.3.3 方法提取,气相色谱检测,计算添加回收率。

### 1.3.5 残留去除方法的优化选择

选取臭氧处理时间、浸泡时间、漂洗次数、添加剂种类 4 个因素,每因素设 5 水平,按  $L_{25}(5^4)$  正交表设计,取未经农药残留去除处理的法国豆(设计其中 4 种农药的残留量分别为:乐果 15.33mg/kg、敌敌畏 5.25mg/kg、三唑磷 61.92mg/kg 和甲胺磷 9.41mg/kg),筛选残留去除的优化处理条件。

对 2% 食醋溶液中不同臭氧处理方式下(敞口处理、密封处理、无臭氧处理和清水处理)残留农药的去除率进行比较,以评价臭氧对去除农药残留的贡献。

## 1.4 气相色谱检测

气相色谱仪操作条件:检测器温度 280 C;进样口温度 260 C;起始温度 100 C,保持 1min,程序升温,以 20 C/min 升温至 200 C,再以 8 C/min 升温至

250℃,保持10min。载气为高纯氮气,1.5ml/min。此条件下4种农药的保留时间分别约为敌敌畏6.35min、甲胺磷7.22min、乐果12.6min和三唑磷19.05min。

### 1.5 计算和统计

农药残留去除率  $D(\%) = (R_c - R_t) / R_c \times 100$ , 式中,  $R_c$  为对照样品残留量(mg/kg),  $R_t$  为处理样品残留量(mg/kg)。正交试验结果套用相应的数学公式在计算机上进行统计。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测方法的准确度、精密度和灵敏度

4种农药添加回收结果及最低检测限如表1所示,气相色谱图见图1~3。由表1可以看出,4种农药在3个添加浓度水平下,添加回收率均在80%~110%之间,相对标准偏差低于20%,符合农药残留分析要求。4种农药在给定的检测条件下,分离良好,能准确定性、定量测定,最低检测限满足检测要求。

表1 4种农药的添加回收率与最低检测限

Table 1 Recoveries and LODs of 4 kinds of pesticides

农药 Pesticide	添加浓度 Spiked level (mg/kg)	平均回收率 Average recovery(%)	RSD (%)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )
三唑磷 Triazophos	0.1~5.0	85.24~98.73	6.54~10.86	0.6
敌敌畏 Dichlorvos	0.1~5.0	100.45~101.81	11.24~18.51	0.3
甲胺磷 Methamidophos	0.1~5.0	89.06~102.74	8.12~11.89	0.4
乐果 Dimethoate	0.1~5.0	86.93~92.61	3.56~11.73	0.8

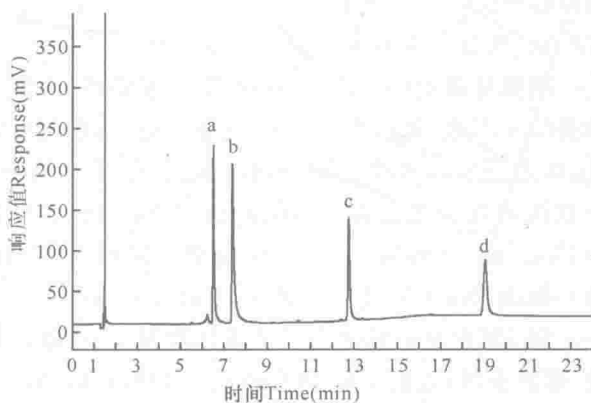


图1 4种有机磷农药标准品谱图

Fig. 1 GC chromatogram of four kinds of

organophosphorus pesticides

a. 敌敌畏; b. 甲胺磷; c. 乐果; d. 三唑磷

a. Dichlorvos; b. Methamidophos; c. Dimethoate; d. Triazophos

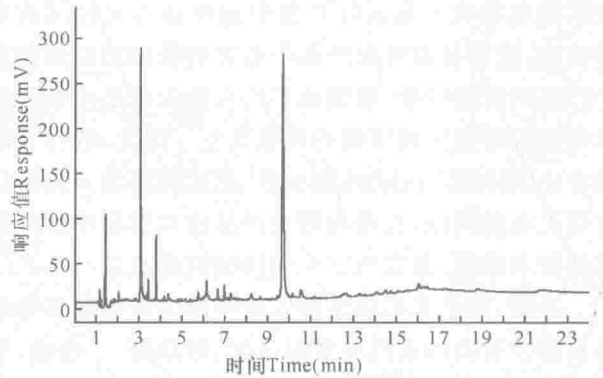


图2 法国豆原料(未检出有机磷残留)的空白谱图

Fig. 2 Blank chromatogram of French bean (Not detected organophosphorus residues)

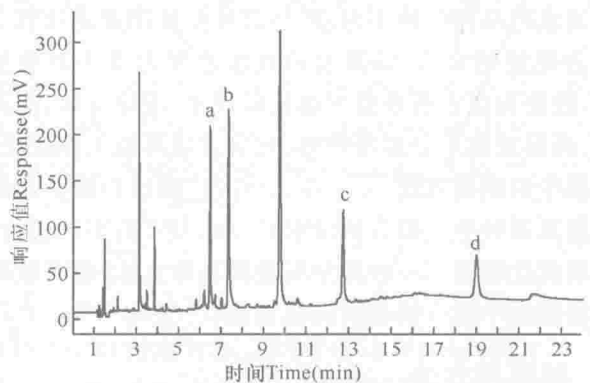


图3 在法国豆原料中添加4种有机磷农药后的谱图

Fig. 3 Chromatogram of French bean spiked four kinds of organophosphorus pesticides

a. 敌敌畏; b. 甲胺磷; c. 乐果; d. 三唑磷

a. Dichlorvos; b. Methamidophos; c. Dimethoate; d. Triazophos

### 2.2 残留农药去除处理方法的优化

由表2可以看出,经过不同组合的去除处理,4种农药在法国豆中的残留量均有不同程度减少,其中乐果去除率为26.61%~77.98%,敌敌畏去除率为8.10%~62.86%,三唑磷去除率为75.26%~95.25%,甲胺磷去除率为16.45%~79.45%。

由表3极差分析结果可以看出,对于乐果,影响去除效果的因素大小依次为浸泡时间>添加剂类型>漂洗次数>臭氧处理时间,其去除处理的最佳组合为在自来水中添加2%洗涤剂或食醋或食用碱(三者差异不显著),将法国豆在其中浸泡25min,不用臭氧处理,然后取出用自来水漂洗4次,每次1min。

对于敌敌畏,影响去除效果的因素大小依次为浸泡时间>添加剂类型>漂洗次数>臭氧处理时间,其去除处理的最佳组合为在自来水中添加2%食用碱,将法国豆在其中浸泡20min,臭氧处理20min,然后取出用自来水漂洗4次,每次1min。

对于三唑磷,影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型>漂洗次数>臭氧处理时间>浸泡时间,对

表 2 不同处理方法对法国豆上残留农药去除率\*

Table 2 Removal effects of 4 kinds of pesticide residues in French Beans

序号 No.	项目 Items				去除率 Removal rate(%)			
	A	B	C	D	乐果 Dimethoate	敌敌畏 Dichlorvos	三唑磷 Triazophos	甲胺磷 Methamidophos
1	0	5	1	1	44.06	19.05	87.85	46.78
2	0	10	2	2	58.17	44.29	90.92	64.67
3	0	15	3	3	56.21	8.10	77.31	17.91
4	0	20	4	4	77.98	62.86	91.20	64.27
5	0	25	5	5	75.86	48.10	92.83	58.29
6	5	5	2	3	54.23	19.05	78.25	16.84
7	5	10	3	4	53.47	40.32	83.28	16.45
8	5	15	4	5	40.69	30.32	86.58	35.44
9	5	20	5	1	70.81	51.59	92.58	65.29
10	5	25	1	2	71.73	53.49	85.65	62.89
11	10	5	3	5	27.70	24.76	87.35	54.84
12	10	10	4	1	74.78	40.87	93.63	53.68
13	10	15	5	2	59.50	30.95	91.98	55.63
14	10	20	1	3	70.65	45.40	75.26	42.61
15	10	25	2	4	76.63	45.40	75.30	50.58
16	15	5	2	2	69.67	57.94	92.18	72.72
17	15	10	3	3	26.61	26.67	79.51	43.81
18	15	15	4	4	57.87	33.02	87.83	56.34
19	15	20	5	5	47.11	45.40	93.63	70.86
20	15	25	1	1	78.75	58.10	95.25	79.45
21	20	5	5	4	59.83	46.83	89.14	66.44
22	20	10	1	5	47.65	25.00	81.73	52.44
23	20	15	2	1	67.06	14.44	89.61	52.18
24	20	20	3	2	65.75	49.84	89.00	70.95
25	20	25	4	3	54.88	33.33	85.36	61.65

\* A 为臭氧处理时间(min);B 为浸泡时间(min);C 为漂洗次数(每次漂洗 1min);D 为添加剂种类(1. 洗涤剂, 2. 食用碱, 3. 醋精, 4. 食醋, 5. 淀粉)。

\* A. Time of ozone treatment (min); B. Soaking time (min); C. Rinse times; D. Adjuvant, i. e. 1. scour, 2. edible alkali, 3. acetic acid, 4. edible vinegar, 5. starch.

其去除最佳组合为加 2% 洗涤剂, 将法国豆在其中浸泡 20min, 臭氧处理 20min, 然后取出用自来水漂洗 4 次, 每次 1min。

对于甲胺磷, 影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型 > 臭氧处理时间 > 浸泡时间 > 漂洗次数, 其去除处理的组合为在自来水中添加 2% 食用碱, 将法国豆在其中浸泡 20min, 臭氧处理 20min, 然后取出用自来水漂洗 4 次, 每次 1min。

取 4 种农药去除率平均值, 进行极差分析, 影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型 > 浸泡时间 > 臭氧处理时间 > 漂洗次数。因此, 通过实验数据的分析, 我们确定去除效果的优化组合为 2% 食醋或食用碱水溶液, 用臭氧处理 20min, 继续浸泡 25min, 用自来水漂洗 2 次, 每次 1min。

表 3 4 种农药残留去除效果的极差

Table 3 Differences of removal ratio of four kinds of pesticide residues

农药 Pesticide	水平 Level	臭氧处理 Ozone treatment	浸泡时间 Soaking time	漂洗 Rinse	添加剂 Adjuvant
乐果 Dimethoate	1	62.46	51.10	58.39	67.09
	2	58.19	52.14	60.64	64.96
	3	61.85	56.27	56.38	52.52
	4	56.00	66.46	63.60	65.16
	5	59.03	71.57	58.52	47.80
敌敌畏 Dichlorvos	极差 Range	6.45	20.47	7.22	19.29
	1	36.48	33.53	35.19	36.81
	2	38.95	35.43	33.72	47.30
	3	37.48	23.37	36.22	26.51
	4	44.23	51.02	45.06	45.69
三唑磷 Triazophos	5	33.89	47.68	40.83	34.72
	极差 Range	10.34	27.65	11.35	20.79
	1	88.02	86.95	83.66	91.78
	2	85.27	85.81	85.54	89.95
	3	84.70	86.66	86.44	79.14
甲胺磷 Methamidophos	4	89.68	88.33	89.79	85.35
	5	86.97	86.88	89.21	88.42
	极差 Range	4.98	2.52	6.13	12.65
	1	50.38	51.52	52.21	59.48
	2	39.38	46.21	51.03	65.37
	3	51.47	43.50	47.92	36.56
	4	64.64	62.80	57.55	50.82
	5	60.73	62.57	57.89	54.37
	极差 Range	25.25	19.30	9.97	28.81

2.3 臭氧不同处理方式对农药去除效果的影响

由表 4 可以看出, 臭氧对农药残留去除率有较大的影响, 未用臭氧降解的处理, 4 种农药的去除率均显著低于用臭氧降解的处理, 臭氧对 4 种农药去除效果次序为甲胺磷 > 乐果 > 敌敌畏 > 三唑磷。

表 4 不同臭氧处理方式对法国豆中农药的去除率\*

Table 4 Effects of different treatments on removal rate

处理方式 Treatment	去除率 Removal rate(%)			
	乐果 Dimethoate	敌敌畏 Dichlorvos	三唑磷 Triazophos	甲胺磷 Methamidophos
敞口 Opened	65.75	13.49	87.81	50.20
密封 Sealed	86.68	69.37	93.98	75.85
无臭氧 No ozone	47.65	8.57	33.64	28.70
清水 Water only	45.48	4.69	70.24	15.67

\* 表中数据为 3 次重复的平均去除率。The data in the table are the average removal ratios of three replication.

臭氧处理时容器是否封口, 对结果也有较大影响, 密封的处理, 4 种农药的去除率均高于敞口的处

(下转第 283 页 Continue on page 283)

大风速 42.0m/s、极大风速 53.1m/s。本区气候资源极其丰富,农作物一年三熟,热带作物可安全越冬,最适宜晚熟双季稻、甘蔗生产;适宜香蕉、菠萝、木菠萝、芒果等热带水果及八角、肉桂等经济林生产;也适宜种植橡胶、胡椒、椰子等热带作物。适宜发展热带海水养殖业。夏无酷暑、冬季温暖,适宜会议、展览及度假旅游。

#### 参考文献:

- [1] 卢鋈. 中国气候总论[M]. 北京:商务印书馆,1954:266-273.
- [2] 中国科学院自然区划工作委员会. 中国气候区划(初稿)[M]. 北京:科学出版社,1959:3-15.
- [3] 陈世训. 广西的气候[M]. 北京:新知识出版社,1959:35-37.
- [4] 江爱良. 论我国热带亚热带气候带的划分[J]. 地理学

报,1960,26(2):104-109.

- [5] 广西壮族自治区地方志编纂委员会. 广西通志·气象志[M]. 南宁:广西人民出版社,1996:262-270.
- [6] 丘宝剑,卢其尧. 中国热带—南亚热带的农业气候[M]. 北京:科学出版社,1963:83-95.
- [7] 广西壮族自治区地方志编纂委员会. 广西通志·自然地理志[M]. 南宁:广西人民出版社,1994:148-168.
- [8] 鹿世瑾,陈连宝,何海澄,等. 华南气候[M]. 北京:气象出版社,1991:308-323.
- [9] 广西壮族自治区气象局农业气候区划协作组. 广西农业气候资源分析与利用[M]. 北京:气象出版社,1988:69-87.
- [10] 涂方旭,苏志,刘任业. 广西气候带的划分[J]. 广西科学,1997,4(3):196-201.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 277 页 Continue from page 277)

理,这对于敌敌畏和甲胺磷表现得更突出,不同处理方式对结果的影响次序为敌敌畏>乐果>甲胺磷>三唑磷。

表 4 结果还表明,溶液的酸度(2%食醋溶液)对 4 种农药残留去除有一定的作用,这种影响的次序为敌敌畏>甲胺磷>乐果>三唑磷。

### 3 结束语

在残留分析上,由于气相色谱法具有操作简便、分析速度快、分离效能高、灵敏度高以及应用范围广等特点,能够达到较理想的分析结果。目前农药残留物检测 70%采用气相色谱法进行,本文也以气相色谱法作为法国豆中有机磷农药残留去除前后的测定方法。

在选择农药残留去除的方法上,与其它方法(如光催化降解、微生物降解等)相比,采用臭氧在一定介质条件下降解法国豆中农药残留,具有操作过程简单、耗用时间短、成本低廉、结果易于量化的特点。将本文研究所得的优选方法进行工业放大后,试验性应用于二个广西出口罐头生产厂家法国豆装罐前的原料处理,效果显著。

在机理上,蔬菜中残留农药的去除存在两种完全不同的方式,其一是残留农药发生降解,分解为母体化合物以外的降解产物,即化学去除;其二是残留农药由蔬菜中转移至清洗液,农药本身并未发生变化,即物理去除。一般情况下,这两种移除方式会同时存在,至于以哪种方式为主,显然与农药理化性质及处

理方法有关。本试验结果表明,不同处理因素组合对法国豆中 4 种残留有机磷农药去除效果存在差异,但这种差异在不同农药中表现不同,排列次序为敌敌畏(54.76%)>甲胺磷(51.54%)>乐果(51.05%)>三唑磷(19.99%)。是什么原因导致出现去除效果上的差异,以及这几种农药的去除机理,尚待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 王多加,胡祥娜,禹绍周,等. 臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的研究[J]. 现代科学仪器,2003(6):47-49.
- [2] 宗荣芬,梅建新,刘文卫. 去除蔬果中农药残留的方法研究[J]. 职业与健康,2004,20(10):8-9.
- [3] SOON DONGKIM, H DOO KIM, MEE-ZAPARK, et al. Effect of ozone water on pesticides residual contents of soybean sprouts during cultivation[J]. Korean J Food Sci Technol, 2000, 32(2):277-283.
- [4] EUN-SUN HWANG, JERRY N CASH, MATTHEW J ZABIK. Postharvest treatments for the reduction of mencozeh in fresh apples[J]. J Agric Food Chem, 2001 (49):3127-3132.
- [5] 章维华,陈道文,杨红,等. 用臭氧降解蔬菜中的残留农药[J]. 南京农业大学学报,2003,26(3):123-125.
- [6] 唐晓伟,何洪巨,李武. 蔬菜上有机磷农药残留及洗涤的影响[J]. 现代仪器,2003(4):29-32.
- [7] 张存政,骆爱兰,王冬兰,等. 消解法去除食用叶菜中高效氯氰菊酯残留方法的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 24(1):196-200.

(责任编辑:韦廷宗)