

脉冲负压处理对黄瓜敌敌畏农药残留脱除效果的影响

杨林 田维娜 姜微波 杨柳 曹建康*

(中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083)

摘要 采用脉冲负压处理技术,以黄瓜中敌敌畏农药残留为研究对象,探究负压强度、温度以及处理时间对黄瓜中敌敌畏农药残留脱除效果的影响,确定最佳脱除条件;利用高效液相色谱探寻黄瓜中敌敌畏农药残留的检测方法。结果表明:黄瓜敌敌畏农药脱除的最佳处理条件为:脉冲负压强度 96 kPa,温度 35 ℃,处理时间 30 min;该条件下,黄瓜中的敌敌畏农药残留脱除率达到 50.9%,且依然能保持较好的生理品质。脉冲负压技术可以有效的脱除黄瓜中敌敌畏农药残留,高效液相色谱法适用于黄瓜中敌敌畏农药残留的检测。

关键词 黄瓜; 敌敌畏脱除; 脉冲负压; 高效液相色谱法

中图分类号 TS 201.6

文章编号 1007-4333(2011)04-0148-05

文献标志码 A

Effects of residual dichlorvos removal on cucumber by instantaneous vacuum treatment

YANG Lin, TIAN Wei-na, JIANG Wei-bo, YANG Liu, CAO Jian-kang*

(College of Food Science and Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract Different intensity of instantaneous vacuum, temperature and containing time which affect removal dichlorvos efficiencies were investigated in this paper. Worthwhile, the optimal condition about removal dichlorvos was discussed. The effectiveness of removal dichlorvos by reversed-phase chromatography separation (RP-HPLC) was also investigated. The results showed that removal rate of dichlorvos reached 50.9% under the optimal conditions which was 96 kPa intensity of pulse vacuum, 35 ℃ lasting 30 minutes. Cucumbers which exposed under the optimal conditions could still maintain good physiological qualities. The amount of residual dichlorvos could be accurately detected by high performance liquid chromatography. After all, the instantaneous vacuum was feasible to remove residual dichlorvos.

Key words cucumber; residual dichlorvos; instantaneous vacuum; high performance lipid chromatography

敌敌畏农药属于有机磷农药,具有一定的渗透性,广泛用于黄瓜等茄果类作物中。农药容易由脱落的毛刺部位进入到采后黄瓜组织内部,而且敌敌畏乳油中的表面活性剂成分会增大在黄瓜表面上的吸附能力,这些因素使得敌敌畏农药在黄瓜中的残留量较高。农药在果蔬中的超剂量和超范围使用,以及不按安全间隔期进行采收,已成为提高果蔬安全性及附加值的瓶颈。探寻安全高效、操作简便、适宜大面积推广的新型农药残留脱除方法,是保证果蔬产品安全性亟待解决的问题。

研究表明臭氧^[1]、节杆菌^[2]、赭土曲霉及铜绿假单胞菌^[3]均可有效降解部分农药残留,但这些方法的作用机理尚不明确,且降解农药后,产物的安全性尚未得到有效证实^[4-5]。脉冲负压技术作为一项新兴技术,在增强食品表面杀菌功效^[6],促进果蔬保鲜剂渗透效率^[7],降低油炸果蔬制品含油率^[8]等方面都取得了较好的应用,将该技术应用于农药脱除特别是挥发性农药残留的脱除尚未见报道。本研究拟采用脉冲负压技术脱除黄瓜敌敌畏农药残留,建立快捷高效的黄瓜敌敌畏农药残留检测方法,旨在探

收稿日期: 2010-11-30

基金项目: 国家“863”计划项目(2008AA100803); 中央高校基本科研业务费专项(2010JS075)

第一作者: 杨林, 硕士研究生, E-mail: yl870820@163.com

通讯作者: 曹建康, 副教授, 博士, 主要从事果蔬生理采后专业研究, E-mail: cjk@cau.edu.cn

寻便于大范围推广的果蔬农药残留脱除方法。

1 材料与方方法

1.1 试验材料及仪器

黄瓜采自河北省固安县,品种为“京绿三号”。采收当天转运至实验室,挑选无机械损伤,大小均一,顶花带刺的材料备用。敌敌畏标准品体积分数为99.5%,购于国家标准物质中心。喷洒用敌敌畏为体积分数77.5%的乳油试剂,河北新丰农药化工股份有限公司生产;按体积比1:1000配成药液备用。乙腈为色谱纯,美国J. T. Baker. Solusorb公司生产。

LC-20AT型高效液相色谱仪,二极管阵列检测器,日本岛津公司生产。脉冲负压装置,实验室自主研制^[9]。RE-52型多功能旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。SK8200H型超声波清洗仪器,北京东南仪诚公司。AR1140/C型电子精密天平,上海奥豪斯公司。QL-901型漩涡器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司。YH-2型调速多用振荡器,国华电器有限公司。UV-VisT6型紫外可见分光光度计,北京谱析通用公司。

1.2 试验方法

1.2.1 黄瓜样品的前处理

选取36根黄瓜洗净晾干后,随机分成6组,完全浸泡于5L敌敌畏溶液(1 mL/L)中2 min,取出后于15℃的冷库中贮藏24 h待用。

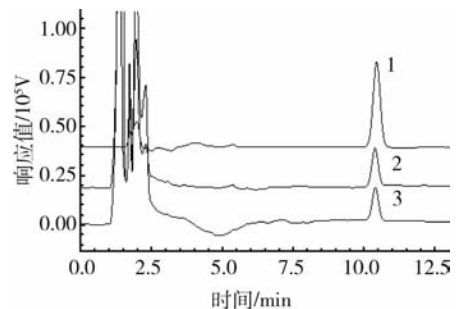
1.2.2 敌敌畏的提取与净化

参照NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》标准,准确称取25.0 g黄瓜放入250 mL三角瓶中,加入50 mL乙腈,置于组织振荡器中振摇30 min后,用滤纸过滤,滤液收集到装有6 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,盖上塞子,旋涡混匀1 min,室温下静置30 min,使乙腈相与水相分层,从具塞量筒中吸取30 mL上层溶液,放入100 mL茄型瓶中,将茄型瓶于35℃水浴上旋转蒸发浓缩至3 mL,在超声波清洗器上混匀,将样品经0.22 μm有机溶剂膜过滤后用高效液相色谱进行测定,重复测定3次,取峰面积平均值,用外标法定量^[10-11]。

1.2.3 加标回收率的测定

在空白黄瓜样品中添加敌敌畏农药标准品溶

液,使其质量浓度分别为0.5、1.0、5.0 mg/kg。摇匀,静置30 min,按1.2.2方法提取净化后,高效液相色谱检测(图1),计算加标回收率。



1, 敌敌畏农药标准品; 2, 黄瓜敌敌畏农药残留; 3, 加标黄瓜敌敌畏农药残留。

图1 敌敌畏农药高效液相色谱图

Fig. 1 Reversed-phase chromatography separation (RP-HPLC) profiles of dichlorvos pesticide

1.2.4 色谱条件

色谱柱为VP-ODS-C18柱,150 mm×4.6 mm。流动相体积比V(乙腈):V(水)=30:70,流速1.0 mL/min。检测器为二极管阵列检测器,检测波长195 nm,柱温30℃,进样量10 μL。

1.2.5 黄瓜中农药残留量的计算

黄瓜中农药残留以质量分数 w /(mg/kg)计:

$$w = \frac{\rho V}{mN} \quad (1)$$

式中: ρ 为样品测定质量浓度,mg/L; V 为样品溶液定容体积,mL; N 为分取倍数; m 为黄瓜质量,g。黄瓜中农药残留率为:

$$D/\% = \frac{(R_c - R_t)}{R_c} \times 100 \quad (2)$$

式中: R_c 和 R_t 分别为对照和处理样品敌敌畏残留量,mg/kg。

2 结果与分析

2.1 检测波长的选择

将敌敌畏标准品(100 mg/L)于紫外可见分光光度计中扫描。乙腈-敌敌畏标准品组成的混合溶液在195 nm处有最大吸收峰(图2),故选择195 nm为检测波长。

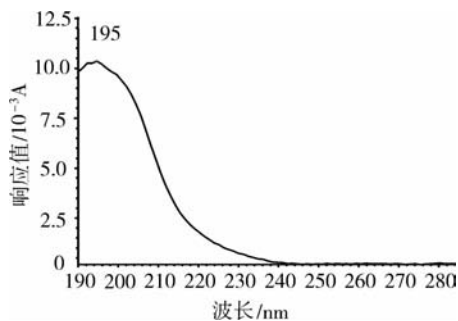


图2 敌敌畏农药标准品紫外吸收光谱图

Fig. 2 Ultraviolet absorption spectrum of standard dichlorvos solutions

2.2 标准曲线的制作

准确称取敌敌畏标准品 0.010 0 g 于容量瓶中,用乙腈溶解制成 100 mg/L,作为标准储备液;吸取标准储备液用乙腈稀释至质量浓度 10~100 mg/L 的标准系列,各取 10 μ L 进样分析;据峰面积 x 对质量浓度 y 作图,绘制标准曲线(图 3)。在 1.2.4 中所给定的液相色谱条件下,经测试敌敌畏质量浓度在 10~100 mg/L 呈良好的线性关系 ($R^2 = 0.9977$),最低检出限为 0.5 mg/L(平均信噪比 3.0)。

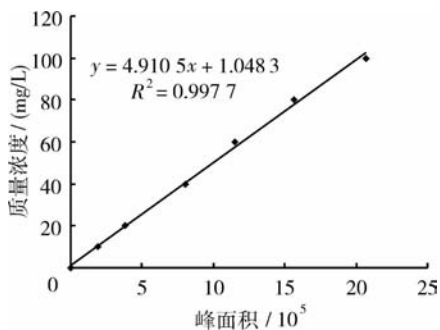


图3 敌敌畏农药标准品高效液相色谱标准曲线

Fig. 3 Standard curve of profiles standard dichlorvos solutions using reversed-phase chromatography separation

2.3 加标回收率及精密度

以未受农药污染的黄瓜样品为本底,分别添加 0.500 0、1.000 0 和 5.000 0 mg/kg 的敌敌畏标准溶液,在相同的色谱条件下重复测定 6 次,相对标准偏差和加标回收率结果见表 1。可以看出,在 3 个添加水平下,加标回收率为 88%~93%,相对标准偏差低于 20%,符合农药残留分析要求。敌敌畏在给定的检测条件下,分离良好,能准确定性、定量测定,最低检出限满足检测要求。

表1 加标回收率和精密度

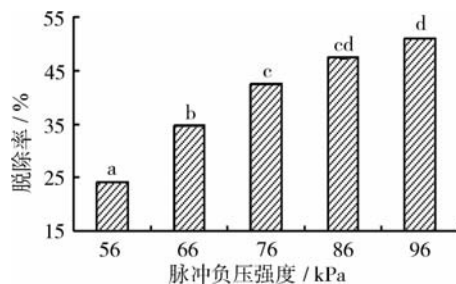
Table 1 Sample recovery rate and precision using reversed-phase chromatography

检测项目	标准品添加量/(mg/kg)		
	0.500 0	1.000 0	5.000 0
w (敌敌畏)/(mg/kg)	0.460 0	0.932 0	4.439 0
回收率/%	92.0	93.2	88.8
相对标准偏差/%	18.24	5.52	1.84

注:测定结果均为 6 次平行试验的平均值。下表同。

2.4 脉冲负压处理黄瓜敌敌畏农药残留脱除效果的参数优化

1)脉冲负压强度对敌敌畏农药残留脱除效果的影响。脉冲负压持续时间(30 min)和温度(35 $^{\circ}$ C)一定的条件下,敌敌畏农药残留的脱除率随脉冲负压强度的增大而逐渐增大。当脉冲负压强度达到 96 kPa 时,脱除率达到 50.9%,与传统脱除方法相比,脱除率较高(图 4)。因而本研究确定黄瓜敌敌畏农药残留脱除的最佳负压强度为 96 kPa。



竖线表示标准偏差,不同英文字母差异显著。下同。

图4 脉冲负压强度对黄瓜敌敌畏农药残留率的影响($n=3$)

Fig. 4 Effects of different pressure on residual dichlorvos on cucumber by instantaneous vacuum treatment

2)温度对敌敌畏农药残留脱除效果的影响。在脉冲负压强度(76 kPa)和持续时间(30 min)一定的条件下,黄瓜敌敌畏农药残留的脱除率随温度的升高而逐渐增大(图 5)。温度达到 35 $^{\circ}$ C 时,其脱除率由 25 $^{\circ}$ C 时的 28.3% 升高至 42.4%。当温度为 35~40 $^{\circ}$ C 时,黄瓜敌敌畏农药残留的脱除率无明显变化。而当温度达到 45 $^{\circ}$ C 时,其脱除率又有明显升高,可达到 51.4%,但此时黄瓜出现轻微的萎蔫现象,故本研究将 35 $^{\circ}$ C 作为脉冲负压脱除黄瓜敌敌畏农药残留的最适温度。

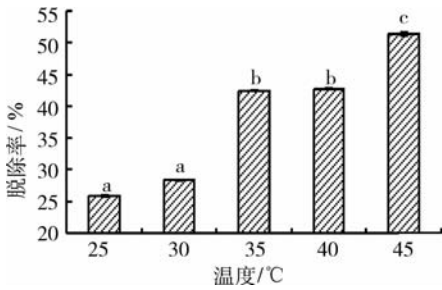


图 5 温度对黄瓜敌敌畏农药残留脱除率的影响 ($n=3$)

Fig. 5 Effects of temperature on residual dichlorvos on cucumber by instantaneous vacuum treatment

3) 负压持续时间对敌敌畏农药残留脱除效果的影响。脉冲负压强度 (76 kPa) 和处理温度 (35 °C) 一定的条件下, 黄瓜中敌敌畏农药残留的脱除率随处理时间的延长而逐渐增大 (图 6)。当处理时间由 20 min 延长至 30 min 时, 脱除率有明显提高。适当延长负压持续时间可以使敌敌畏农药残留最大限度的移动到黄瓜外部, 但是由于细胞壁等阻挡, 敌敌畏农药残留脱除缓慢, 且负压时间过长会造成黄瓜的失水率增大, 降低商品价值。负压时间持续 30 min, 黄瓜没有明显的失水现象 ($<0.2\%$), 从实际生产操作及节约成本的角度考虑, 本研究将 30 min 作为脉冲负压脱除黄瓜中的敌敌畏的最佳处理时间。

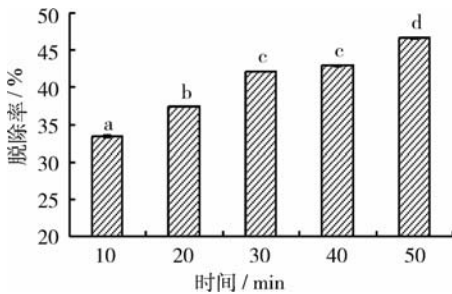


图 6 负压持续时间对黄瓜敌敌畏农药残留脱除率的影响 ($n=3$)

Fig. 6 Effects of different endurance on residual dichlorvos on cucumber by instantaneous vacuum treatment ($n=3$)

4) 脉冲负压优化条件及敌敌畏脱除效果。对上述 3 个单因素试验所确定的优化条件进行验证, 结果见表 2。负压强度为 96 kPa, 温度 35 °C 处理 30 min, 黄瓜敌敌畏农药残留脱除率可达 50.9%, 是常压条件下脱除效果的 11 倍, 由此可见脉冲负压处理显著提高了黄瓜敌敌畏农药的脱除率。

表 2 脉冲负压优化条件处理脱除黄瓜敌敌畏残留效果

Table 2 Effects on residual dichlorvos on cucumber by instantaneous vacuum optimization treatment

处理方式	温度/℃	时间/min	负压强度/kPa	脱除率/%
对照	35	30	0	4.7
脉冲负压	35	30	96	50.9

2.5 脉冲负压优化条件处理对黄瓜贮藏品质的影响

将经脉冲负压优化条件处理后的黄瓜贮藏 5 d, 其生理品质变化见表 3。与对照相比, 失重率无明显变化 ($P < 0.05$)。黄瓜硬度衰减率较对照组小, 说明脉冲负压处理能使黄瓜保持较好的硬度。与对照相比, 脉冲负压处理对黄瓜的可溶性固形物含量的影响很小 ($P < 0.05$)。脉冲负压优化条件处理后的黄瓜, 没有表现出明显的生理损伤, 其贮藏品质得到了较好的保持。

表 3 脉冲负压优化条件处理对黄瓜贮藏品质的影响

Table 3 Effects on qualities during storing on cucumber by instantaneous vacuum optimization treatment

品质指标	对照	优化处理
失重率/%	3.1 ± 0.6 a	3.1 ± 1.3 a
硬度衰减率/%	8.2 ± 0.2 a	8.0 ± 0.2 a
可溶性固形物/%	3.4 ± 0.2 a	3.4 ± 0.1 a

3 讨论

1) 脉冲负压技术与传统农药脱除方法的比较。研究表明, 自来水浸泡 30 min 敌敌畏农药残留的脱除率可达到 30%^[1], 而经负压强度为 96 kPa, 温度 35 °C 处理 30 min 的黄瓜, 其敌敌畏农药残留脱除率可达 50.9%。臭氧^[11]、适当辐照剂量的射线辐照^[12]均可有效降解敌敌畏农药残留, 但对蔬菜品质有不利的影响; 而脉冲负压处理克服了洗涤、高温加热^[13]、氧化剂氧化^[14-15]、辐照降解等方法造成的果蔬生理品质下降的缺点, 且在生鲜果蔬的供应链中就可达到类似的农药脱除效果。

2) 高效液相色谱检测黄瓜中敌敌畏农药残留与 NY/T 761—2008 方法的比较。NY/T 761—2008 法需要将样品旋转蒸发至很高的浓度, 方可用气相色谱检测, 在这过程中敌敌畏含量的损失也会随之增大; 而且该法需要丙酮定容, 定容后的溶液中还含

有少量乙腈,会干扰敌敌畏检测结果。高效液相色谱法可直接将样品旋转蒸发至所需的体积,克服了NY/T 761—2008法的缺点,最大限度的将敌敌畏的损失率降低,样品加标回收率达到88%~93%,出峰良好,杂质干扰少。

4 结束语

脉冲负压技术对黄瓜中敌敌畏农药残留有良好的脱除效果,负压强度越大,脱除效果越明显。在保持黄瓜生理品质的同时,负压强度为96 kPa,温度35℃保持30 min,黄瓜中的敌敌畏脱除率达到50.9%,是常压条件下脱除效果的11倍。脉冲负压技术特殊的性质使其对农药,尤其是挥发性农药有着良好的脱除效果。高效液相色谱法可使样品加标回收率达到88%~93%,且出峰良好,杂质干扰少,可用以检测黄瓜中敌敌畏农药残留。

参 考 文 献

- [1] 余向阳,陈峰,徐敦明,等. 臭氧对青菜中3种有机磷农药去除效果及Vc和类胡萝卜素含量的影响[J]. 西北农林科技大学学报,2005,33(11):150-154
- [2] Weirk M, Sutherland T D, Horne I, et al. A single monooxygenase is involved in the metabolism of the organochlorides endosulfan and endosulfate in an arthropods[J]. Appl Environ Microbiol,2006,73(5):3524-3520
- [3] Hussan S,Arshad M, Saleem M, et al. Screening of soil fungi for in vitro degradation of endosulfan[J]. World J Microbiol Biotechnol,2007,23:93-945
- [4] Ikeura H, Kobayashi F, Tamaki M. Removal of residual pesticide, fenitrothion, in vegetables by using ozone microbubbles generated by different methods[J]. J Food Eng, 2011,103(3):345-349
- [5] Gabler F M, Smilanick J L, Mansour M F, et al. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes [J]. Postharvest Biol Tec,2010,55:85-90
- [6] Kozempel M,Radewonuk E R, Scullen O J, et al. Application of the vacuum/steam/vacuum surface intervention process to reduce bacteria on the surface of fruits and vegetables[J]. Innovat Food Sci Emerg Tech,2002,3(1):63-72
- [7] Zhao Yanyun, Xie Jing. Practical applications of vacuum impregnation in fruit and vegetable processing[J]. Trends Food Sci Tech,2004,15:434-451
- [8] Paulo F, Silva D, Rosana G, et al. Vacuum frying of high-quality fruit and vegetable-based snacks[J]. LWT-Food Sci Technol,2008,41:1758-1767
- [9] 姜微波, 李建, 曹建康. 一种果蔬负压处理装置: 中国, 200720190050.6[P]. 2008-08-20
- [10] Huang Guangming, Jin Ouyang, Baeyens W R G, et al. High-performance liquid chromatographic assay of dichlorvos, isocarbophos and methylparathion from plant leaves using chemiluminescence detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2002,47:421-29
- [11] Xu Zhixiang, Fang Guozhen, Wang Shuo. Molecularly imprinted solid phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography for determination of trace dichlorvos residues in vegetables[J]. Food Chem,2010,119:845-850
- [12] 蒋红英,刘书来,张建友,等. 有机磷和菊酯类农药在蔬菜中的氧化降解技术研究[J]. 浙江工业大学学报,2010,38(4):368-371
- [13] 慧卫甲,岳田利,袁亚宏,等. 苹果汁中拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类农药辐照降解[J]. 农业机械学报,2009,40(4):1218-123
- [14] 张洪,赵丽娟,秦曙,等. 残留的五种有机磷农药在菜豆烹饪过程中的降解[J]. 农药学报,2007,9(1):71-75
- [15] Liu Chao, Qiang Zhimin, Adams C, et al. Kinetics and mechanism for degradation of dichlorvos by permanganate in drinking water treatment[J]. Water Res,2009,43:3435-3442
- [16] Choi Suk Soon, Seo Sang Hwan, Kang Dong Gyun, et al. Removal of neurotoxic ethyl parathion pesticide by two-stage chemical/enzymatic treatment system using Fenton's reagent and organophosphorous hydrolase[J]. Kor J Chem Eng,2010, 27(3):900-904

(责任编辑:刘迎春)