

文章编号:1001-5914(2006)01-0052-03

不同洗涤方法对黄瓜中有机磷农药的去除效果

官斌,刘娟,袁东星

摘要:目的 比较清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液浸洗 2~15 min 对黄瓜中有机磷农药甲胺磷和乐果的去除效果。方法 采用超声波萃取和气相色谱-火焰光度检测法测定黄瓜中的有机磷农药残留。结果 清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液浸泡 2~15 min 后,黄瓜中甲胺磷和乐果的平均去除率分别为 66%~22.4%和 67.7%~79.6%。4 种洗涤方法均可降低蔬菜瓜果中有机磷农药残留量,但不可能完全避免农药残留的危害,清水浸泡 2~5 min 对去除黄瓜中甲胺磷和乐果残留的最高去除率接近 70%。洗涤 2、5、10、15 min 后,甲胺磷和乐果去除率变化无规律。结论 清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液浸洗 2~15 min 仍未能彻底去除黄瓜中的有机磷农药残留,随浸洗时间的延长,甲胺磷和乐果残留的去除效果无明显变化。建议采用清水浸泡 2~5 min 的方法清洗蔬菜瓜果。

关键词:农药;乐果;甲胺磷;黄瓜

中图分类号:R113

文献标识码:A

Comparative Research on Removing Organophosphorus Pesticide Residues From Cucumber With Different Soak Water GUAN Bin, LIU Juan, YUAN Dong-xing. *Environmental Science Research Center of Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China*

Abstract: **Objective** To evaluate the efficiency of different wash methods for removing organophosphorus pesticide residues from cucumber. **Methods** The cucumber samples were soaked with tap water, washed rice water, salt solution and detergent solution respectively for 2 to 15 minutes then organophosphorus pesticide residues in the soak water samples were determined with ultrasonic extraction and gas chromatography. **Results** Soaked in tap water for 2 to 5 minutes was the most effective and convenient way to remove methamidophos and dimethoate with the highest removing rate (about 70%). **Conclusion** Soaked with tap water for 2 to 5 minutes is more efficient for removing organophosphorus pesticide residues from vegetable.

Key words: Pesticide; Dimethoate; Methamidophos; Cucumber

有机磷农药是目前最常用最重要的一类杀虫剂,具有杀虫效率高、易分解、对植物药害小等优点。但是滥用农药造成了地表水和地下水的污染^[1];违规的使用导致蔬菜水果中的有机磷农药残留超标,引起消费者急性或慢性中毒。近年来,尽管国家明令禁止在蔬

菜、果树、茶叶、中草药材上使用部分高残毒农药,但仍有许多有机磷农药在蔬菜水果中被检出,尤其以甲胺磷和乐果这两种常用农药最为突出。蔬菜瓜果食用的安全问题因而受到社会的广泛关注。家居生活中,在食用蔬菜瓜果前较为常见的洗涤方法是用清水、淘米水、淡盐水或洗洁精水溶液浸洗。然而,尚未有人对所有这些洗涤方法进行系统的比较研究。据常改等^[2]介绍,西红柿、黄瓜、小白菜、圆白菜和韭菜等用沸水焯洗、果蔬

作者单位:厦门大学环境科学研究中心(福建 厦门 361005)
作者简介:官斌(1984-),女,硕士研究生,从事环境分析化学研究。
通讯作者:袁东星, E-mail:yuandx@jingxian.xmu.edu.cn

表 2 沈阳市公共场所集中空调通风系统积尘污染的主要指标

采样点	样本数 (件)	管道积尘量(g/m ²)		细菌总数(×10 ³ cfu/g)		真菌总数(×10 ⁴ cfu/g)		溶血性链球菌 (cfu/g)
		范围	均值	范围	均值	范围	均值	
宾馆	105	0.60~136.21	23.21	1.6~140	18	0~78	5.3	未检出
商场超市	74	1.10~52.42	8.56	3.6~850	120	1.5~64	2.1	未检出

口。(4)空调系统设计安装均在建筑主体建成之后,管道走行不规范,并且在清洗消毒方面无专人管理和卫生制度。(5)由于清洗费用等原因,大多数经营者不愿做此项工作。

卫生部已经发布了《公共场所集中空调通风系统卫生规范》,卫生监督及检测机构应及时将法规向有关部门进行宣传贯彻,并制定相应的实施方案。企业应制定集中空调设计安装卫生规范,并严格按照有关规范、标准进行设计安装。安装集中空调通风系统的单位应

做预防性卫生学评价,卫生监督和检测应列为日常工作范畴;对使用空调系统的有关单位加强健康意识的培训,督促做好清洗消毒工作,防止空调系统传播疾病,保护人体健康。

参考文献:

- [1] 洪亚洁,张淑云,关磊,等.大连市公共场所集中空调通风系统管道污染状况调查[J].现代医药卫生,2004,20(13):1309-1310.
(收稿日期:2005-05-10 修回日期:2005-06-09)
(本文编辑:韩威)

洗涤剂浸泡、去皮和去根,均可有效消除蔬菜表面的有机磷农药残留。但该文并未对实验方法和过程做详细的说明,也未对结果进行讨论。谭燕琼等^[3]采用清水冲洗或浸洗、高锰酸钾或过氧化氢等洁净剂浸洗、沸水泡浸和炒煮等方法处理受甲胺磷污染的菜心,结果表明,只有在沸水中浸泡才是清除菜心中甲胺磷的最实际和有效的方法,但该实验所用的模拟污染菜心中的甲胺磷含量高达 200 $\mu\text{g/g}$,结果恐怕与实际情况有偏差(一般蔬菜中农药残留约为几十至几百 ng/g)。对于民众喜欢生食的瓜果,何种非加热的浸洗方法及浸洗多久可以最有效地去除其中的有机磷农药残留,值得实验研究。笔者以黄瓜为例,分析清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液浸洗不同时间对极性有机磷农药甲胺磷和乐果残留的去除效果。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

飞利浦 HR2860 型食物搅拌机(珠海经济特区飞利浦家用电器有限公司),BRANSON B-52 型超声波清洗器(美国 Branson 公司),LD4-2 型离心机(北京医用离心机厂),HH-S 恒温水浴锅(江苏省金坛市环宇科学仪器厂),Agilent GC-6890 气相色谱仪配火焰光度检测器(FPD)和 7683 型自动进样器(美国 Agilent 公司),SPB-1701 色谱柱(30.0 $\text{m} \times 320 \mu\text{m}$,涂层厚 0.25 μm ,美国 Supelco 公司)。乙酸乙酯(色谱纯,美国 Tedia 公司);以乙酸乙酯配制浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的磷酸三丁酯(分析纯,上海化学试剂公司)溶液;活性炭(分析纯,上海化学试剂公司),使用前用 3 mol/L 盐酸浸泡过夜,抽滤,用水洗至中性,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用;无水硫酸钠(分析纯,上海化学试剂公司);氯化钠(分析纯,上海化学试剂有限公司);40% 乐果乳油(沈阳新城化工有限公司)、50% 甲胺磷乳油(福建三农集团股份有限公司);甲胺磷、乐果标样(100 mg/L 丙酮溶液,中国标准技术开发公司),使用前用乙酸乙酯稀释至所需浓度。含有米粉 0.12%(W/V) 的模拟淘米水溶液;浓度为 0.3%(W/V) 的淡盐水(氯化钠)溶液;取 0.5 ml 某牌洗洁精稀释至 500 ml 水中配制成的洗洁精水溶液。

1.2 色谱条件

不分流进样,进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,载气为氮气,流量 1.0 ml/min ;程序升温:柱温 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 30 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温至 170 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,接着以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,共运行时间 16 min;FPD 检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$,尾吹气为氮气,流量 15.0 ml/min ;进样量 1 μl 。

1.3 分析步骤

1.3.1 模拟农药污染蔬菜的制备 取等量甲胺磷和乐

果乳液,用自来水稀释 1 000 倍配制成混合农药溶液,用喷壶喷洒在种植于厦门曾厝垵菜地的黄瓜上,以不滴液为度。经过 48 h 后,采割,用塑料袋封好,放置冰箱冷藏室保存,尽快进行分析。此 48 h 内无雨,气温在 26~35 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

1.3.2 黄瓜的洗涤方法 将黄瓜样品分别浸泡于清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液中,分别于 2、5、10、15 min 时捞取出部分样品,除清水浸泡的外,其他样品用自来水冲洗 15 s,自然晾干。

1.3.3 样品预处理 (1)将洗涤后的黄瓜切成小块,混合均匀,用搅拌机将黄瓜绞碎,称取 10.0 g 绞碎的样品于离心管中,同时加入 500 μl 磷酸三丁酯溶液作为内标,并加适量的无水硫酸钠;(2)加 6~7 ml 乙酸乙酯于离心管中,超声波萃取 10 min,于 3 500 r/min 下离心 2~3 min,将上清液转移至 100 ml 烧杯中,残渣用 6~7 ml 乙酸乙酯重复萃取 2 次,离心后转移上清液,合并至烧杯中;(3)往烧杯中加入适量无水硫酸钠除水,再加 0.1 g 活性炭去除色素,将烧杯内容物转移入盛有无水硫酸钠的漏斗中,收集滤液于接液试管中,用乙酸乙酯淋洗烧杯 3~4 次,淋洗液全部经漏斗转移入接液试管;(4)40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下用氮气将试管中的萃取液溶剂吹脱,至约 0.5 ml;(5)萃取液用乙酸乙酯定容至 1 ml,供气相色谱测定。

2 结果

采用 4 种方法各浸洗一定时间后,预处理并分析黄瓜样品,平行样本数为 4 件。表 1 列出了清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液浸洗法在分别处理 2、5、10、15 min 后黄瓜中甲胺磷和乐果的残留浓度。4 种洗涤方法均可降低蔬菜瓜果中有机磷农药残留量,但不可能完全避免农药残留的危害。表 2 列出黄瓜经各种浸洗法处理 2、5、10、15 min 后,样品中甲胺磷和乐果的平均去除率。其中,淘米水浸泡 5 min 对应的去除率出现负值,可能是由于玷污造成的实验误差,因此未在表 2 中显示。4 种洗涤方法去除有机磷农药残留的效果随浸洗时间延长而无规律性变化。

3 讨论

农药喷洒到蔬菜瓜果的表面,部分自然挥发进入大气或被雨水冲刷进入土壤和水体,部分渗入蔬菜瓜果的体内被吸收,另有部分吸附残留在蔬菜瓜果表面。结果显示,各种浸洗法对于黄瓜中残留的甲胺磷和乐果均有一定去除的效果,但都不能完全去除有机磷农药残留。各种浸泡处理方法对乐果的去除效果较甲胺磷好,平均去除率达到 60%,而甲胺磷的平均去除率只有乐果的 50%,这可能是由于甲胺磷的水溶性较乐果好,25 $^{\circ}\text{C}$ 时,乐果在水中的溶解度为 39 g/L 而甲胺

表 1 4 种洗涤方法处理后不同时间黄瓜中的有机磷农药残留

($n=4, \bar{x} \pm s, \mu\text{g/g}$)

组别	甲胺磷				乐果			
	2 min	5 min	10 min	15 min	2 min	5 min	10 min	15 min
清水浸泡	0.352±0.072	0.166±0.045	0.232±0.024	0.267±0.025	0.058±0.003	0.030±0.009	0.036±0.003	0.038±0.001
淘米水浸泡	0.293±0.023	0.515±0.069	0.356±0.011	0.322±0.084	0.038±0.004	0.071±0.003	0.050±0.001	0.039±0.011
淡盐水浸泡	0.385±0.046	0.323±0.048	0.376±0.008	0.275±0.005	0.040±0.009	0.035±0.004	0.029±0.002	0.020±0.001
洗洁精水溶液浸泡	0.384±0.052	0.442±0.104	0.429±0.035	0.367±0.023	0.019±0.003	0.030±0.004	0.030±0.001	0.022±0.001

注:未经浸洗处理的黄瓜中甲胺磷和乐果的残留浓度分别为(0.473±0.073) $\mu\text{g/g}$ ($n=16$)、(0.093±0.002) $\mu\text{g/g}$ ($n=16$)。

表 2 4 种洗涤方法不同洗涤时间对黄瓜中

甲胺磷和乐果的去除效果 ($n=4, \%$)

组别	甲胺磷平均去除率				乐果平均去除率			
	2 min	5 min	10 min	15 min	2 min	5 min	10 min	15 min
清水浸泡	25.6	64.9	51.0	43.6	37.6	67.7	61.3	59.1
淘米水浸泡	38.1		24.7	31.9	59.1	23.7	46.2	58.1
淡盐水浸泡	18.6	31.7	20.5	41.9	57.0	62.4	68.8	78.5
洗洁精水溶液浸泡	18.8	6.6	9.3	22.4	79.6	67.7	67.7	76.3

磷易溶于水,乙酸乙酯对水相中甲胺磷的萃取效率低,水分含量高的黄瓜中含有的甲胺磷很难完全进入有机相中。此外,甲胺磷的高水溶性也可能使其在喷洒后较乐果更易进入蔬菜瓜果体内,因此,不易被洗涤清除。故经浸洗法处理前后的黄瓜中甲胺磷含量变化不太大,去除率低于乐果。

各种浸洗法中,以清水浸泡对 2 种有机磷农药去除的综合效果最好。水是一种很好的溶剂,而实验采用的 2 种有机磷农药的水溶性均较高。粘附在黄瓜表面的甲胺磷和乐果较容易被溶解入水中或被水冲刷去除,从而使其在黄瓜中的残留量降低。就甲胺磷来说,清水洗涤去除的效果最好,水中的其他添加剂反而使洗涤效果降低。对比清水的浸泡效果,淘米水对 2 种有机磷农药的去除效果较差。淘米水的成分较复杂,除水外的主要成分是淀粉。淀粉属粘性物质,与有机磷农药在短时间内并不能发生什么作用,反而从一定程度上阻碍了水分子渗入和渗出黄瓜样品的表面,使淘米水的去除效果小于清水。家居生活中有人习惯用淘米水洗涤蔬菜瓜果,认为其可去除农药残留,看来此法缺乏科学依据。采用淡盐水浸泡的方法来处理黄瓜等瓜果也是日常生活中人们的习惯做法,可能是沿袭了盐水可以杀菌的思路。但本研究发现,淡盐水浸泡对甲胺磷和乐果的去除率与其他方法相比并不十分出色。由于盐导致的盐析效应,可能使残留的有机磷农药更难从黄瓜中被水洗涤出来。结果显示,洗洁精水溶液浸洗对黄瓜中有机磷农药残留的去除并无特殊之处,至少对甲胺磷农药残留的去除效果很差。这与现今众多厂家推荐使用洗洁精去除蔬菜瓜果中残留农药的愿望相去甚远。洗洁精的主要有效成分是表面活性剂,有助于水溶性较差的非极性物质溶解于水中。但甲胺磷与乐果的极性较强、水溶性较高,洗洁精水溶液洗涤也许不能

显示出优越性。

从表 2、3 的数据中可见,无论是哪种浸泡方法,浸泡时间对甲胺磷和乐果的去除效果并无太大影响。所采用的 4 种浸洗液只能洗涤黄瓜表面,对去除黄瓜表面残留的有机磷农药有效;浸洗液只能有限地渗入植物体内,难以清除吸收到植物体内部的有机磷农药^[4]。因此,2 min 以上的浸泡时间并不能增加农药去除率。朱惠莲等^[5]的研究认为,用清水、蔬果清洗剂水溶液浸泡、沸水煮 1 min 后再过冷水等方法处理蔬菜都会使蔬菜中的水溶性营养素损失,而且以沸水煮 1 min 后再过冷水的损失率最大。营养专家指出,蔬菜瓜果被浸泡越久,营养成分尤其是维生素的流失越多。据本研究结果,要去除农药且尽可能保留营养,浸泡时间应选择 2~5 min 为宜。

4 小结

采用清水、淘米水、淡盐水和洗洁精水溶液浸洗残留有机磷农药的蔬菜瓜果,极性有机磷农药甲胺磷和乐果的去除率在 20%~70% 之间。各种洗涤方法均可降低蔬菜瓜果中有机磷农药残毒,但不可能完全避免农药残留的危害,要保证食用蔬菜瓜果的安全还应从源头上防止农药污染。比较 4 种浸洗法,清水浸泡即能达到一定的去除有机磷农药残留的目的,且用清水处理蔬菜瓜果即安全又方便。去除有机磷农药残留的效果随浸洗时间延长而无明显变化,考虑到保持蔬菜瓜果中的营养成分,建议浸洗 2~5 min。

(感谢厦门大学环境科学研究中心环境化学组的全体研究生在实验中给予的帮助。)

参考文献:

- [1] 王林,宋雅坤.应用化学杀虫农药的危害与控制对策[J].辽宁农业科学,2002,(1):34-35.
- [2] 常改,江国虹,王荫国,等.消除蔬菜表面有机磷农药残留的方法研究[J].中国公共卫生,2002,18(1):96.
- [3] 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.
- [4] 吴能,胡银安,谭毅.残留杀虫剂在蔬菜上的衰减与去除的研究[J].卫生研究,2003,32(1):32-36.
- [5] 朱惠莲,王身芬,许月初.不同洗涤方法对蔬菜中 VitC 的影响[J].广东卫生防疫,1998,24(1):17-18.

(收稿日期:2005-08-16)

(本文编辑:王亭)