

孙鑫,崔瑞霞,张小帆,等. 农药胁迫对小白菜营养品质的影响及农药残留的去除方法研究[J]. 华中农业大学学报, 2022, 41(5): 240-247.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2022.05.029

农药胁迫对小白菜营养品质的影响及 农药残留的去除方法研究

孙鑫,崔瑞霞,张小帆,李秀娟

华中农业大学食品科学技术学院/环境食品学教育部重点实验室/
果蔬加工与品质调控湖北省重点实验室,武汉 430070

摘要 为指导消费者食用果蔬时科学降低农残摄入风险,对小白菜施加不同质量浓度(1、50、100 $\mu\text{g/mL}$)的农药(百菌清、毒死蜱和氟虫腈),通过建立的DI-SPME/GC检测方法测定小白菜的农药残留水平,并比较不同清洗方式(自来水、盐水、碱水、淘米水和洗涤剂)和烹饪方式(烫漂、沸水煮和热油翻炒)对小白菜农药残留的去除效果。结果显示:小白菜水分含量、硝酸盐和可溶性蛋白质含量随施药浓度增加先降低后增加;不同处理组间维生素C含量和类胡萝卜素含量无显著性差异($P>0.05$);还原糖、钙和磷含量与空白组相比均先增加后降低;100 $\mu\text{g/mL}$ 组粗纤维含量增加。洗涤剂清洗对于3种农药均有良好的去除效果,碱水浸泡和淘米水浸泡效果次之,自来水和自来水效果最差。百菌清的热稳定性差,受热极易分解,3种烹饪方式去残留率均在94%以上;60 $^{\circ}\text{C}$ 烫漂和100 $^{\circ}\text{C}$ 沸水煮对毒死蜱的去除率较低,而热油翻炒能明显提高毒死蜱的去除率(76.97%);对氟虫腈而言,热油翻炒去残留效果最好(82.68%),100 $^{\circ}\text{C}$ 沸水煮和60 $^{\circ}\text{C}$ 烫漂次之。结果表明,农药胁迫会对小白菜营养品质造成一定影响,洗涤剂清洗、淘米水和碱水浸泡和热油翻炒均是降低果蔬农残的有效方法。

关键词 小白菜; 农药残留; 营养品质; 清洗方式; 烹饪方式; 食品安全

中图分类号 TS207.5⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2022)05-0240-08

小白菜是中国产量和消费量最大的蔬菜之一,但是在生产中易遭受病虫害的影响,尤其是热带地区或者夏秋两季种植的小白菜,为确保其产量和品质,农民需要施用农药。由于小白菜生长速度快,农药降解周期较长,其农药残留已成为人们最为关注的食品安全问题。此外,施用农药也会影响蔬菜和水果的营养价值^[1-2]。

李晓华等^[3]探讨了喷施毒死蜱、三唑磷、溴氰菊酯和甲基硫菌灵农药对芹菜、花椰菜、小白菜、生菜4种蔬菜营养品质的影响,结果表明喷药后4种蔬菜的可溶性糖(芹菜、生菜露地栽培除外)、可溶性蛋白质(芹菜除外)、脯氨酸、维生素C含量均显著降低。而王芳^[4]研究了吡虫啉、敌敌畏、溴氰菊酯和阿维菌素4种化学药剂对桃叶片含水量、可溶性糖含量和可溶性蛋白质含量的影响,结果表明,随着药剂浓度的增加,桃叶片中含水量、可溶性糖和可溶性蛋白质的含

量均增加。以上研究结论截然相反,表明农药对果蔬营养品质的影响比较复杂,不同农药对不同试验对象的影响可能不同。

食用果蔬要尽量减少可能的农药残留,应选择适合的加工方式。自来水冲洗或者添加食盐、小苏打等浸泡是常见的处理方法^[5]。对于蔬菜,烫漂、水煮、油炒、煎炸等烹饪方法也可以有效去除农药残留^[6]。

本研究选择小白菜生长过程中最常用的3种农药:毒死蜱、百菌清和氟虫腈,探究不同农药残留水平对其营养品质的影响,采用直接固相微萃取-气相色谱方法(solid-phase microextraction-gas chromatography, SPME-GC)测定小白菜中实际农药残留水平,并比较不同清洗方式和烹调方式去除小白菜农药残留的效果,旨在为指导消费者在日常食用果蔬时科学降低农残摄入风险提供参考。

收稿日期: 2022-05-15

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(2662020SPPY015);湖北省农业科技创新中心项目(2019-620-000-001-31)

孙鑫, E-mail: 2954651086@qq.com

通信作者: 李秀娟, E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1) 小白菜(*Brassica chinensis* L.)种子购自江苏宿迁景趣园艺店,种植在温度适宜、光照充足的室外盆栽土壤中。将每株长有3~4片叶子的幼苗从盆中取出,转移到盛有营养土的种植箱中继续栽培,1~2周后开始喷洒农药,开展试验。

2) 主要试剂。乙腈、甲醇、丙酮购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。试验用水均为超纯水。市售农药百菌清(75%可湿性粉剂)购自浙江威尔达化工有限公司,百菌清标准品(99%)和氟虫腈标准品(99%)购自上海源叶生物科技有限公司。毒死蜱标准品(99%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。按照使用说明配制相应浓度的混合农药溶液,用于小白菜施药。

1.2 仪器与设备

GC-8850型气相色谱仪(电子捕获检测器,ECD),山东鲁南瑞虹化工有限公司;GC-8850系列气相色谱工作站,浙江大学智达信息工程有限公司;SE-54毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),兰州中科安泰分析科技有限公司;CT-1型氮氢空气发生器,武汉科林普丰仪器有限公司;自制SPME手柄。58 μm甲基丙烯酸-二乙烯基苯-N-乙烯基吡咯烷酮介孔分子筛萃取头(methacrylic acid-divinylbenzene-N-vinyl pyrrolidone mesoporous molecular sieve, MAA-co-DVB-co-NVP@MCM-41)参考文献[7]制备。

以高纯氮气为载气,流速1.0 mL/min,空气0.095 MPa,氢气0.065 MPa,尾吹气0.075 MPa,分流进样,分流比为4:1,电流0.5 nA。柱温:初始温度100℃,以20℃/min升温至180℃,以10℃/min升温至240℃,5℃/min升至260℃,保持10 min,程序结束。进样口温度280℃,ECD检测器温度290℃。

1.3 试验方法

1) 小白菜施药。市售农用百菌清农药(75%可湿性粉剂)按照1:4 000的比例兑水配制溶液,毒死蜱和氟虫腈使用标准品配制质量浓度为50 μg/mL的溶液,用于小白菜施药。每次施药从上、下、前、后、左、右对小白菜表面进行喷洒,尽量均匀分布。

2) 直接SPME操作。在10 g小白菜匀浆中添加50 μL农药混标(百菌清0.5 mg/mL、毒死蜱1 mg/mL、氟虫腈1 mg/mL),磁力搅拌15 min混匀,4℃冰箱放置12 h。取10 g配制好的加标匀浆分装至10 mL萃

取瓶中,加入磁子,盖紧瓶盖。在1 200 r/min的搅拌速度下萃取60 min。萃取完成后,取出萃取头于超纯水中快速漂洗5 s,然后于280℃的GC进样口解吸10 min,解吸完毕后以甲醇-丙酮(体积比1:1)混合溶剂洗涤萃取头1 min,再使用无尘纸擦拭。将萃取头在280℃解吸5 min,继续分析下一个样品。

3) 营养指标的测定。水分含量的测定:先测定小白菜的鲜质量,将样品切碎后放入称量瓶,在恒温干燥箱内105℃杀青30 min,75℃烘干至恒质量,用万分之一天平称量其干质量。

还原糖含量的测定采用3,5-二硝基水杨酸法;可溶性蛋白质含量的测定采用考马斯亮蓝法,参考SN/T 3926-2014《出口乳、蛋、豆类食品中蛋白质含量的测定 考马斯亮蓝法》;维生素C含量采用2,6-二氯酚酚滴定法测定,参考GB 5009.86-2016《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》;类胡萝卜素含量的测定采用纸层析法,参考GB/T 5009.83-2003《食品中胡萝卜素的测定》;粗纤维含量采用重量法测定,参考GB/T 5009.10-2003《植物类食品中粗纤维的测定》;矿质元素的测定:采用湿法消化法进行样品预处理,钙含量采用EDTA滴定法测定,磷含量采用钼蓝比色法测定^[8]。

1.4 直接SPME/GC方法建立与评价

采用外标法定量。分别配制6组农药混标,质量浓度分别为0.001、0.005、0.010、0.050、0.100和1.000 μg/mL。分别取10 μL不同质量浓度的混标至10 g小白菜浆中,建立定量标准曲线,其中,0.05 μg/g的样品平行测定5次计算相对标准偏差(RSD)。根据 $3\delta/S$ (δ 为样品空白响应值的标准偏差, S 为校正曲线的斜率)求得方法的检出限(LOD)^[9]。定量限(LOQ)为线性范围内的最低添加水平。

采用外加标准品法计算DI-SPME/GC方法的回收率。在空白小白菜浆中分别添加各农药线性范围内低、中、高3个水平的混标,在最优的萃取条件下,重复测定3次。将峰面积代入标准曲线得出农药质量浓度,求平均值并计算RSD和加标回收率。

1.5 试验组设计

选取4组长势相似的小白菜,其中3组施药质量浓度从高到低依次为100、50、1 μg/mL,1组不施加农药作为空白对照组。施药溶液为百菌清、毒死蜱和氟虫腈3种农药的混合溶液。施药7 d后将小白菜采摘带回实验室,进行营养成分的测定。

1.6 清洗方式设计

配制 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的农药混合溶液,对 5 组小白菜进行施药。施药 2 d 后将小白菜采摘带回实验室,取 20 g 小白菜,分别采用盐水(5% 食盐)、自来水、碱水(5% 小苏打)、淘米水浸泡 15 min,再用流动水冲洗 3 次,自然晾干。取 20 g 小白菜,用某品牌洗洁精兑水洗涤 3 min,再用自来水冲洗 3 次,每次 1~2 min 至肉眼可见泡沫,自然晾干。采用直接固相微萃取/气相色谱方法进行农药残留测定。

1.7 烹饪方式设计

配制 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的农药混合溶液,对 3 组小白菜进行施药。施药 2 d 后将小白菜采摘带回实验室,用自来水洗净,分别采用热水烫漂(模拟速冻蔬菜加工的烫漂步骤)、沸水煮(模拟吃火锅涮菜)、热油翻炒(模拟家庭日常炒菜)的方式对小白菜进行处理。

100 $^{\circ}\text{C}$ 沸水煮:准确称取施药的小白菜 50 g,放入 2 L 沸腾的水中,煮 3 min,沥干水分,待测。

60 $^{\circ}\text{C}$ 热水烫漂:准确称取施药的小白菜 50 g,放入 2 L 60 $^{\circ}\text{C}$ 热水中浸泡 3 min,沥干水分,待测。

热油翻炒:准确称取施药的小白菜 50 g,放入油

锅中翻炒,翻炒 3 min 后捞出,擦干表面油水,待测。

1.8 数据处理

试验数据如未作说明,均为 3 次测定的平均值。数据处理采用 Excel 和 SPSS Statistics 26 软件进行分析,绘图采用 Origin 2018 软件。采用 ANOVA 进行方差分析,显著性方差分析法为 LSD, $\alpha=0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 SPME/GC 方法建立与评价

直接 SPME 的操作最优条件是:萃取温度 60 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 40 min,加盐量为 0.2 g NaCl,解吸温度 290 $^{\circ}\text{C}$,解吸时间 10 min。在此条件下,配制一系列浓度的加标样品,制作定量标准曲线并考察 SPME/GC 方法的灵敏度、准确度和精密度,结果见表 1。

3 种农药在各自线性范围内存在良好的线性关系,决定系数均大于 0.99,3 种农药的检出限(LOD)为 1.35~6.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限(LOQ)为 4.05~20.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均低于国家最大残留限量标准(GB 2763—2021),完全能满足检测要求。5 次重复试验的 RSD 介于 3.43%~11.03%,表明该方法精密度良好。

表 1 3 种农药的线性范围、检出限、定量限和精密度

Table 1 Linearity, LOD, LOQ and precision of 3 kinds of pesticide

分析物 Analytes	线性范围/(mg/kg) Linear range	线性方程 Linear equation	决定系数 R^2	检出限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOD	定量限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOQ	相对标准偏 差/% RSD	最大残留限*/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) MRL
百菌清 Chlorothalonil	0.020~4.000	$y = 1 \times 10^6 x + 13682$	0.999 7	6.77	20.00	3.43	5 000
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.004~0.400	$y = 5 \times 10^6 x + 127450$	0.992 1	1.35	4.00	11.03	20
氟虫腈 Fipronil	0.004~0.400	$y = 1 \times 10^7 x - 109921$	0.999 6	1.63	4.00	4.78	20

注:a.最大残留限量值参考 GB 2763—2021。Note: a. Maximum residue limits refer to GB 2763—2021.

利用加标回收率来验证方法的准确度,结果见表 2。在 3 个不同的加标水平下,方法的加标回收率为 81.35%~113.98%, $\text{RSD} \leq 14.77\%$ 。图 1 为 DI-SPME/GC 方法测定小白菜中 3 种农药的色谱图,可见该方法对于 3 种农药均能检出,具有较低的检出限和较高的灵敏度。

将本研究建立的检测方法与其他文献中检测方法进行对比,结果如表 3 所示。SPME 技术相较于 QuEChERS、LLE 以及胶体金免疫芯片等技术而言灵敏度更高,检出限低 1~2 个数量级或者相当,且不需要复杂的前处理过程,更方便、快捷、不需要溶剂,是一种绿色的检测技术;同时本研究建立的方法相比于其他方法而言,具有较宽的线性范围、较低的检出限及定量限、可接受的 RSD 以及理想的回收率,操作简单,前处理步骤耗时短。

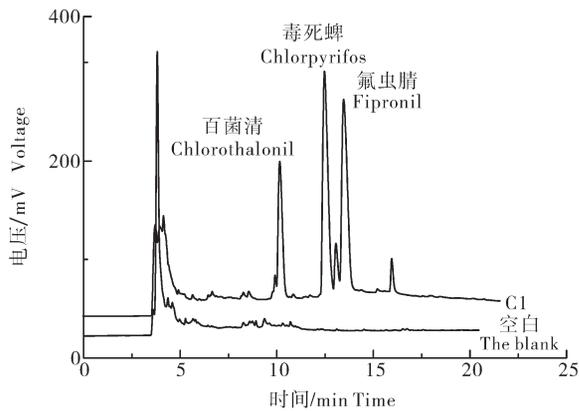
表 2 加标小白菜匀浆中农药的回收率和精密度

Table 2 Recoveries and precision of pesticides in spiked pakchoi homogenate

分析物 Analyte	加标含量/ (mg/kg) Spiked content	回收率/% Recovery	相对标准 偏差/% RSD
百菌清 Chlorothalonil	0.020	113.98	1.15
	0.040	104.63	13.02
	4.000	81.35	6.68
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.004	113.52	14.77
	0.040	101.46	9.61
	0.400	110.20	13.47
氟虫腈 Fipronil	0.004	91.91	7.65
	0.040	83.14	10.43
	0.400	99.84	0.31

表3 本方法与文献中的4种农药检测方法对比
Table 3 Comparison of the proposed SPME method with four methods reported in literatures for determination of pesticides

方法 Methods	基质 Matrix	分析物 Analytes	线性范围/ (mg/kg) Linear range	决定系数 R^2	检出限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOD	定量限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) LOQ	相对标准 偏差/% RSD	回收率/% Recovery	参考文献 Reference
CG ^a -immune chip	黄瓜 Cucumber	毒死蜱等10种农药 Chlorpyrifos and other 9 pesticides	0.001~ 0.142	0.974	13.10	—	3.50~ 12.80	82.10~ 120.80	[10]
QuEchERS ^b -HPLC-MS/MS	茶叶 Tea	氟虫腈及其代谢物 Fipronil and its metabolites	0.001~ 0.020	>0.999	0.30	1.00	1.30~4.60	83.00~ 98.00	[11]
LLE-GC/ECD	大白菜等6种绿叶蔬菜 Chinese cabbage and other 6 kinds of green leafy vegetables	毒死蜱、百菌清等6种农药 Chlorpyrifos, chlorothalonil and other 4 pesticides	0.010~ 1.000	0.991~ 1.000	—	10.00	1.00~ 14.00	82.00~ 114.00	[12]
Microwave Treatment Gas Chromatography	洋葱 Onion	氟虫腈 Fipronil	0.000 5~ 0.050	0.998	1.50	—	3.12~7.89	77.50~ 123.50	[13]
DI-SPME-GC-ECD	小白菜 Pakchoi	毒死蜱、百菌清、氟虫腈 Chlorpyrifos, chlorothalonil and fipronil	0.004~ 4.000	0.998~ 0.999	1.35~6.77	4.05~ 20.33	5.31~ 13.90	81.35~ 131.50	本研究 This study



C1: 加标含量 Spiked concentration; 百菌清 Chlorothalonil 0.02 mg/kg; 毒死蜱 Chlorpyrifos 0.05 mg/kg; 氟虫腈 Fipronil 0.05 mg/kg.

图1 DI-SPME/GC图

Fig.1 Chromatograms of DI-SPME/GC

2.2 农药对小白菜营养品质的影响

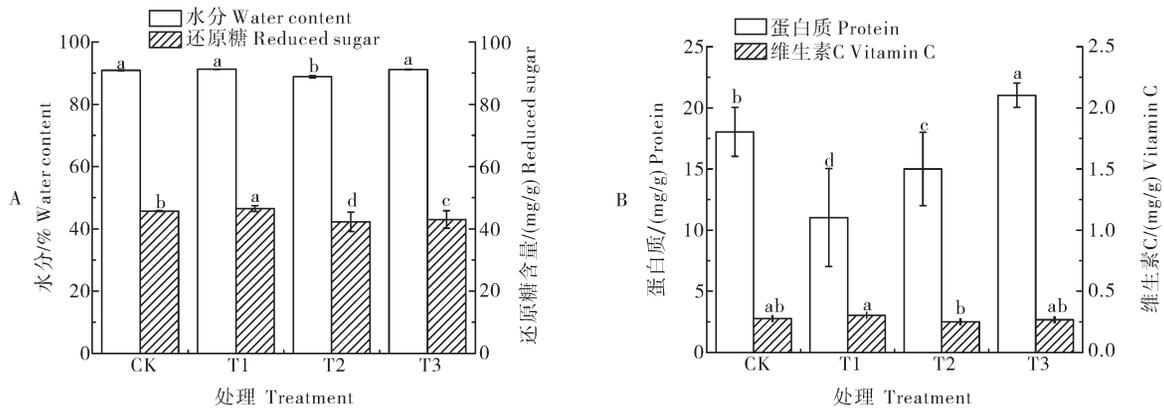
图2显示了不同浓度农药对小白菜营养成分的影响。与其他组相比,50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 组的水分有所降低 ($P < 0.05$)。维生素C含量随质量浓度变化有所不同,但组间差异并不显著 ($P > 0.05$)。还原糖含量与CK组相比先增加后降低,4组之间均有显著性差异 ($P < 0.05$)。可溶性蛋白质含量先降低后逐渐

升高,与CK组相比具有显著性差异 ($P < 0.05$)。

由图3可见,CK组、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 试验组的粗纤维含量无显著差异,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 组的粗纤维含量显著增加 ($P < 0.05$)。各处理组的类胡萝卜素含量均无显著性差异 ($P > 0.05$)。与CK组相比,其他组的钙含量先降低后增加,磷含量呈现出先增加后降低的趋势 ($P < 0.05$)。由图4可见,与CK组相比,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 处理组的硝酸盐含量呈现先降低后升高的趋势 ($P < 0.05$)。

2.3 清洗方式对小白菜农药残留的影响

由图5可知,洗涤剂清洗去除百菌清残留的效果最好,去除率为99.04%,碱水浸泡法次之,去除率为98.63%,自来水浸泡、淘米水浸泡和盐水浸泡的去除率分别为90.02%、85.51%和62.43%。对于毒死蜱而言,淘米水的去残留效果最好,去除率为44.84%,其次为碱水去除率39.17%;洗涤剂、盐水和自来水的去除率依次降低,分别为18.95%、17.15%和8.33%。洗涤剂对氟虫腈的去除效果也最好,去除率为87.23%,盐水次之84.91%,淘米水、碱水和自来水的去除率分别为74.01%、66.08%和12.34%。



CK、T1、T2、T3 分别代表空白对照组、1 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 和 100 $\mu\text{g/mL}$ 组；不同字母代表不同处理组之间结果的显著性差异。CK, T1, T2 and T3 represent the blank control, 1 $\mu\text{g/mL}$, 50 $\mu\text{g/mL}$ and 100 $\mu\text{g/mL}$ groups, respectively; different letters represent significant differences of results between different treatment groups.

图2 施加不同浓度农药对小白菜水分、还原糖(A)以及维生素C、蛋白质含量(B)的影响

Fig. 2 Effect of applying different pesticide concentrations on the water, reduced sugar (A) and vitamin C, protein content (B) of pakchoi

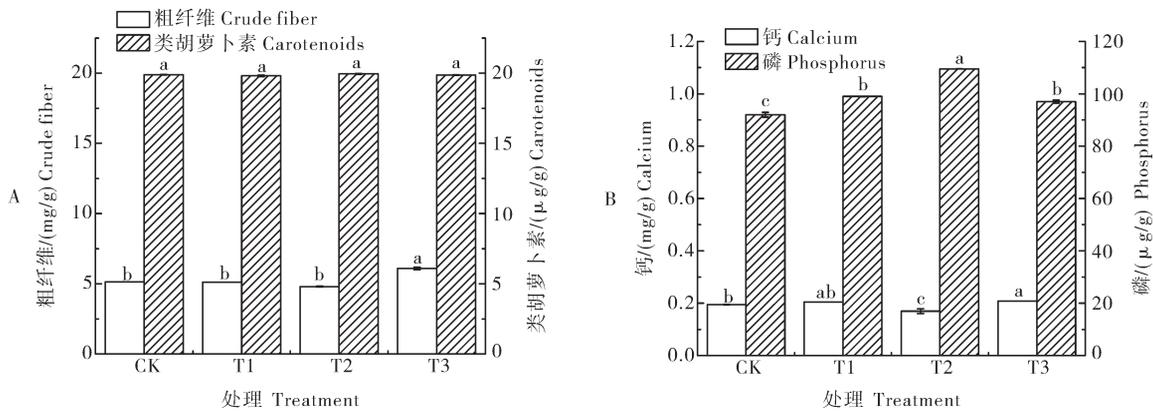


图3 施加不同浓度农药对小白菜粗纤维、类胡萝卜素(A)以及钙、磷(B)含量的影响

Fig.3 Effect of applying different pesticide concentrations on the crude fiber, carotenoids (A), calcium and phosphorus (B) content of pakchoi

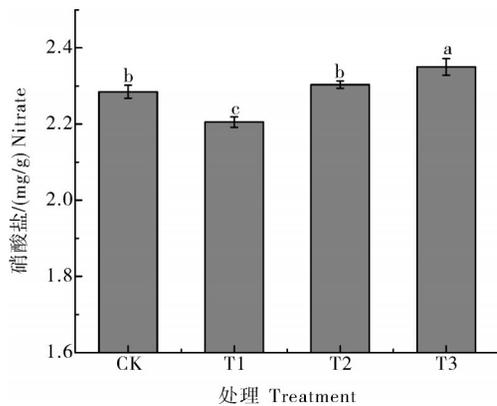


图4 施加不同浓度农药对小白菜中硝酸盐的影响

Fig.4 Effect of applying different pesticide concentrations on the nitrate content of pakchoi

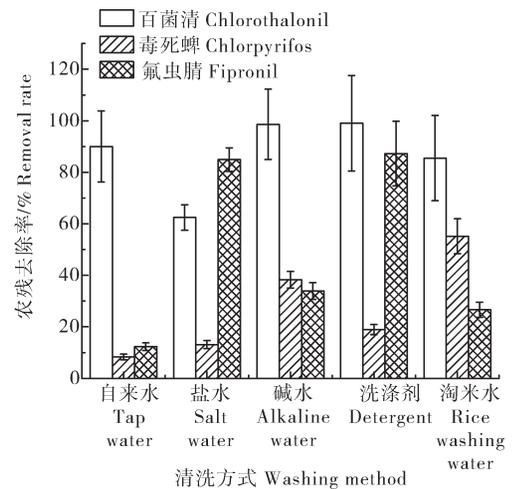


图5 不同清洗方式去除农药残留的效果

Fig. 5 Comparison of the effect of pesticide residue removal by different washing methods

2.4 烹饪方式对小白菜农药残留的影响

由图6可知,60℃烫漂、100℃煮沸和热油翻炒3种烹饪方式对百菌清均有明显的去除效果,去除率分别为98.02%、96.79%和94.82%,表明百菌清的热稳定性差,受热极易分解。而对于毒死蜱,60℃烫漂和100℃煮沸2种烹饪方式均不能明显去除小白菜中的毒死蜱残留,去除率分别为3.18%和9.38%,而热油翻炒的去除率达到了76.97%。氟虫腈经过60℃烫漂、100℃煮沸和热油翻炒的去除率分别为49.56%、67.76%和82.68%,去除率随着加工温度的升高而增加,其中热油翻炒对氟虫腈的去残留效果最好。

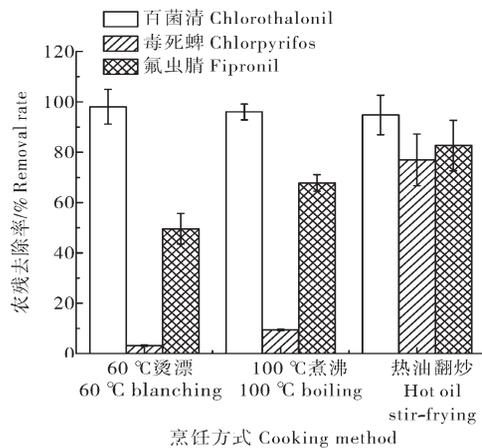


图6 不同烹饪方式去除农药残留效果对比

Fig. 6 Comparison of the effect of removing pesticide residues by different cooking methods

3 讨论

施用农药会对小白菜营养品质造成一定影响。还原糖含量随施药质量浓度增加先升高后降低,原因可能在于低质量浓度(1 μg/mL)农药可以抑制小白菜的病虫害,有利于小白菜的生长,故还原糖含量有所增加,与王亚慧^[14]的研究结果一致。更高质量浓度农药(50、100 μg/mL)可能会破坏生物体内的平衡状态,影响糖的合成和积累。可溶性蛋白质含量先降低后逐渐升高,与唐红枫等^[15]的研究结果一致,可能由于农药通过小白菜表皮蜡质层进入到细胞中后会导致其活性氧防御能力降低,短期内产生大量氧自由基,使小白菜必须产生大量酶用于清除活性氧自由基,因此,可溶性蛋白质含量有所下降^[4];可溶性蛋白是蚜虫等生长发育和繁殖的重要物质,而农药质量浓度继续增加会抑制害虫获取植物体内蛋白质,使蛋白质含量相对增加^[5]。钙、磷含量与对照组

相比均呈先增加后降低的,由于大多数害虫具有溶解植物中间层的能力,会增加质膜的被动渗透性,导致营养外流,造成矿物质元素的损失,而施加农药会减少这种损失,所以处理组矿物质含量相对空白组增加。硝酸盐含量先降低后升高,其累积量及变化取决于小白菜对硝酸根离子吸收、运转和同化还原的生理过程,受多因素影响,高质量浓度(100 μg/mL)农药可能会对小白菜产生一定胁迫作用,刺激硝酸还原酶的活性,导致硝酸盐的含量增加^[16]。

不同清洗方式下小白菜农药残留的试验结果表明,洗涤剂对3种农药均有良好的去除效果,碱水浸泡和淘米水浸泡也有比较高的去除率。百菌清、毒死蜱和氟虫腈均在碱性介质中易分解,而洗涤剂、淘米水和碱水都呈碱性。其中,毒死蜱属于有机磷农药,其磷酸酯结构中磷原子相连的基团和H₃CO⁻具有吸电子特性,能够增强磷原子的亲电性,使其更易被羟基攻击而发生水解^[17]。因此,对于毒死蜱而言,淘米水和碱水的去除效果更好。而洗涤剂除了呈碱性之外,还含有阴离子表面活性剂等成分,有利于溶解农药分子而降低蔬菜基质中的农药含量。盐水对氟虫腈的去除效果较好,而对于百菌清和毒死蜱的作用并不明显,原因可能是氟虫腈的氢键受体数量远远大于其他2种农药,受盐离子的作用影响更大。

关于不同烹饪方式对小白菜农药残留的影响,60℃烫漂、100℃煮沸和热油翻炒3种烹饪方式对于百菌清的去除率均高达94%以上。对于毒死蜱,60℃烫漂和100℃煮沸的去除率分别为3.18%和9.38%,而热油翻炒的去除率为76.97%。加工温度的上升虽然在一定程度上提高了毒死蜱的去除率,但效果并不显著,说明毒死蜱具有良好的热稳定性,温度并不是影响毒死蜱去除率的主要因素,但热油翻炒明显提高了毒死蜱的去除率。这是因为毒死蜱的正辛醇/水分配系数为4.77,属于亲脂性较强的物质,毒死蜱在热油翻炒过程中更容易溶于油相,并且在热油的高温下挥发和降解,所以极大降低了小白菜中毒死蜱的残留量。这与管文辰^[18]的研究结果是一致的。氟虫腈经过烫漂、煮沸和热油翻炒后去除率分别为49.56%、67.76%和82.68%,随着温度的升高其去除率不断增加。此外,氟虫腈也属于亲脂性物质,热油翻炒既能达到很高的温度,又提供了油脂,两者的共同作用促进了氟虫腈残留的去除。热

油翻炒对3种农药均有较高的去除率,建议人们烹饪可能有农药残留的小白菜时以热油翻炒为主。

综上所述,农药胁迫对小白菜营养品质具有一定影响,但其产生影响的机制有待进一步研究,单一农药对小白菜营养品质影响的研究也有待展开。洗涤剂清洗、淘米水和碱水浸泡和热油翻炒均是日常生活中降低果蔬农残的有效方法。

参考文献 References

- [1] 黄慧. 高效氯氟氰菊酯对小白菜生理特性及品质的影响研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2014. HUANG H. Study on the effect of lambda-cyhalothrin on quality and physiological characteristics in pakchoi[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2014 (in Chinese with English abstract).
- [2] 李如男, 董丰收, 吴小虎, 等. 农药对农产品营养和风味的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3573-3579. LI R N, DONG F S, WU X H, et al. Influences of pesticides on nutrients and flavor of agricultural products[J]. Journal of food safety & quality, 2018, 9(14): 3573-3579 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李晓华, 冯建军, 张玉珠, 等. 喷施农药对不同蔬菜营养品质的影响[J]. 长江蔬菜, 2016(4): 79-81. LI X H, FENG J J, ZHANG Y Z, et al. Effects of spraying pesticide on nutrition quality of different vegetables[J]. Journal of Changjiang vegetables, 2016(4): 79-81 (in Chinese with English abstract).
- [4] 王芳. 药剂胁迫对桃叶片含水量、可溶性糖和可溶性蛋白含量的影响[J]. 中国园艺文摘, 2016, 32(9): 20-24. WANG F. Effects of chemical stress on water content, soluble sugar and soluble protein content of peach leaves[J]. Chinese horticulture abstracts, 2016, 32(9): 20-24 (in Chinese).
- [5] 夏清华. 柑橘果实中有机磷类农药残留监测及其受加工处理的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020. XIA Q H. The monitoring of organophosphorus pesticide residues in citrus and evaluation of the impact of handling and processing[D]. Chongqing: Southwest University, 2020 (in Chinese with English abstract).
- [6] 瞿翠兰, 李建国, 吴月燕. 烹饪方式对豇豆中甲基硫菌灵及代谢物多菌灵的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(3): 148-151. QU C L, LI J G, WU Y Y. Effects of cooking methods on thiophanate-methyl and carbendazim metabolites in cowpea[J]. Jiangsu agricultural sciences, 2017, 45(3): 148-151 (in Chinese).
- [7] 向孝哲. 环境有机污染物高效固相微萃取涂层的制备及在茭白原位采样中的应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020. XIANG X Z. Preparation of efficient solid phase microextraction coating of environmental organic pollutants and its application in in situ sampling of water bamboo[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020 (in Chinese with English abstract).
- [8] 谢笔钧, 何慧. 食品分析[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2015. XIE B J, HE H. Food analysis[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2015 (in Chinese).
- [9] 张晓伟, 孙鑫, 李秀娟, 等. 衍生化-顶空固相微萃取-气相色谱法测定大鼠粪便中游离短链脂肪酸[J]. 华中农业大学学报, 2021, 40(5): 160-168. ZHANG X W, SUN X, LI X J, et al. Determination of free short-chain fatty acids in rat feces by derivatization-headspace solid-phase microextraction-gas chromatography[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2021, 40(5): 160-168 (in Chinese with English abstract).
- [10] 赵颖, 王双节, 柳颖, 等. 毒死蜱等10种农药多残留快速检测芯片研究[J]. 分析化学, 2019, 47(11): 1759-1767. ZHAO Y, WANG S J, LIU Y, et al. Immunochip assay for multi-residue rapid detection of ten kinds of common pesticides[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 2019, 47(11): 1759-1767 (in Chinese with English abstract).
- [11] 徐潇颖, 梁晶晶, 赵超群, 等. 高效液相色谱-线性离子阱串联质谱法测定茶叶中的氟虫腈及其代谢产物[J]. 分析科学学报, 2020, 36(6): 833-838. XU X Y, LIANG J J, ZHAO C Q, et al. Determination of fipronil and its metabolites in tea by high performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry[J]. Journal of analytical science, 2020, 36(6): 833-838 (in Chinese with English abstract).
- [12] SONG S M, HUANG H L, CHEN Z J, et al. Representative commodity for six leafy vegetables based on the determination of six pesticide residues by gas chromatography[J]. Acta chromatographica, 2019, 31(1): 49-56.
- [13] ZHAO F, HAO L H, JIAO Z F, et al. Determination of fipronil residue in onion by microwave treatment and gas chromatography[J]. Storage and process, 2021, 21(1): 131-140.
- [14] 王亚慧. 啉菌酯对番茄的调控机理研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015. WANG Y H. The regulatory mechanism research of azoxystrobin on tomato[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2015 (in Chinese with English abstract).
- [15] 唐红枫, 孙茜. 三唑磷对小白菜中可溶性蛋白质及SOD、CAT、Ca²⁺-ATPase和Mg²⁺-ATPase活性的影响[J]. 生物学通报, 2009, 44(5): 46-48. TANG H F, SUN Q. Effects of triazophos on soluble protein and activities of SOD, CAT, Ca²⁺-ATPase and Mg²⁺-ATPase in Chinese cabbage[J]. Bulletin of biology, 2009, 44(5): 46-48 (in Chinese).
- [16] 李建勇, 陆利民, 张瑞明, 等. 小白菜硝酸盐含量及其主要影响因素研究[J]. 上海农业学报, 2013, 29(5): 116-118. LI J Y, LU L M, ZHANG R M, et al. Study on pakchoi nitrate content and major influencing factors[J]. Acta agriculturae Shanghai, 2013, 29(5): 116-118 (in Chinese with English abstract).
- [17] 李杨, 马智宏, 平华, 等. 不同清洗方法对韭菜中有机磷类农药去除效果的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 529-534. LI Y, MA Z H, PING H, et al. Removal efficiency of organophosphorus pesticides in Chinese chives by different rinsing methods[J]. Journal of food safety & quality, 2016, 7(2): 529-534 (in Chinese with English abstract).
- [18] 管文辰. 烹调对小白菜中两种杀菌剂残留变化的影响及其膳食

暴露评估[D].南京:南京农业大学,2014.GUAN W C.Study on effect of cooking on two fungicides residues and dietary expo-

sure risk assessment in pakchoi [D].Nanjing:Nanjing Agricultural University,2014(in Chinese with English abstract).

Effects of pesticide residues on nutritional quality of pakchoi and removal methods of pesticide residues

SUN Xin, CUI Ruixia, ZHANG Xiaofan, LI Xiujuan

College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University /Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education /Hubei Province Key Laboratory of Fruit & Vegetable Processing & Quality Control, Wuhan 430070, China

Abstract In order to guide the consumers to scientifically reduce the risk of pesticide residues intake when eating fruits and vegetables, the effects of pesticide residues on the nutritional quality of pakchoi were studied by applying 3 concentration levels of (1, 50, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) pesticides including chlorothalonil, chlorpyrifos and fipronil to pakchoi. The effects of different washing and cooking methods on removing pesticide residues in pakchoi were compared. The results showed that the contents of water, soluble protein and nitrate all decreased firstly and then increased with the increase of the application concentration. There was no significant differences in the content of vitamin C and carotenoid between treatment groups ($P > 0.05$). The content of reduced sugar, calcium and phosphorus increased firstly and then decreased compared with the blank group. The content of crude fiber in the 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ group increased. The removal effect for the all three pesticides was in the decrease order of detergent, alkali water and rice washing water soaking, and salt water and clear water. The thermal stability of chlorothalonil was poor. The removal percentages of three cooking methods for chlorothalonil were all above 94%. 60 $^{\circ}\text{C}$ blanching and 100 $^{\circ}\text{C}$ boiling for chlorpyrifos had lower removal effect, while hot oil stir-frying significantly improved the effect of removing (76.97%). For fipronil hot oil stir-frying had the best effect of removing (82.68%), followed by 60 $^{\circ}\text{C}$ blanching and 100 $^{\circ}\text{C}$ boiling. It is indicated that pesticide residues have a certain impact on the nutritional quality of pakchoi. Detergent washing, soaking in rice water and alkaline water, and hot oil stir-frying are effective methods to reduce pesticide residues in fruits and vegetables.

Keywords pakchoi; pesticide residues; nutritional quality; washing method; cooking method; food safety

(责任编辑:赵琳琳)