

不同清洗方法对果蔬表面敌敌畏的去除效果分析

田丽娟,张忠亮,高 健,陶 波

(东北农业大学 植保实验中心,黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要:为研究不同清洗方法对果蔬表面敌敌畏的去除效果,将黄瓜、娃娃菜、桃子、苹果4种果蔬分别用清水冲洗、清水浸泡、碱水浸泡、淘米水浸泡、盐水浸泡、果蔬清洁剂浸泡,温度40℃处理10 min后,利用酶抑制剂法快速检测敌敌畏的去除效果。结果表明:各清洗方式均对果蔬表面敌敌畏有一定去除效果,但去除效果存在差异,其中果蔬清洁剂效果最好,对高残留的桃子也具有较好的去除效果,从而使其对乙酰胆碱脂酶的抑制率从79.6%降至24.5%,采用清水冲洗效果则有限,对于低残留的苹果,残留敌敌畏对乙酰胆碱酯酶的抑制率从46.5%降至25.2%,而高残留的桃子从79.6%降至56.8%,未达到食用标准。

关键词:乙酰胆碱脂酶;敌敌畏;清洗方法;农药残留检测

中图分类号:TQ450.2

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2014)07-0058-04

近几年随着全球气候异常变化,引起许多流行性病、虫、草害发生,促使农药使用次数和剂量增加,特别是农民为获得经济效益使用药期与收获时间缩短,导致蔬菜和水果中残留大量的农药。我国政府对此问题十分重视,制定蔬菜和水果禁用的农药达70余种,使用生物及低残留农药与收获期必须间隔21 d以上,但蔬菜和水果农药残留仍相当严重,导致急性中毒的事件屡有发生。果蔬农药残留慢性毒害会对人身体健康造成影响,特别对青少年的生长发育影响更加明显,因为青少年单位重量消费蔬果比成年人多1~2倍,所以农药残留危害积累多一些,据美国环保署调查表明,在百万个少年癌症患者中,有35%是由于农药引起的,同时农药残留还会对少年神经系统和免疫系统造成影响,反应症状为恶心、头晕、头痛、关节痛和注意力不集中。当前市场上销售的果蔬有许多没有经过农药含量的检测,我国农户为了提高果蔬的产量和改善色泽,使用禁用农药及超剂量用药现象相当普遍,自由市场中相当多果蔬贩卖销售有高毒、高残留的蔬菜,据我国有关环境监测站对市场水果与蔬菜抽样检测表明,水果和蔬菜样本中,检出多种国家禁止使用于水果与蔬菜的如有机磷和氨基甲酸酯类农药等。因此,如何使用简便的方法减少食用果蔬中农药残留量,对消费者身体健康非常重要。

有机磷农药和氨基甲酸酯类杀虫剂都是抑制胆碱酯酶的神经毒剂,毒理作用基本相同,主要通过抑制体内的胆碱酯酶活性,阻碍其分解乙酰胆碱而引起神经生理的紊乱^[1],其对胆碱酯酶抑制率的大小与农药浓度成正比。其原理是:乙酰胆碱(ACh)在乙酰胆碱脂酶(AChE)的作用下分解成胆碱和乙醇,当有机磷或氨基甲酸酯农药存在时,乙酰胆碱脂酶活性被抑制,不能水解乙酰胆碱,使乙酰胆碱过度积聚,引起胆碱能活动神经紊乱而出现中毒^[2]。为了测定碘化硫代乙酰胆碱正活性被农药抑制程度,加入碘化硫代乙酰胆碱作为受质,使之在乙酰胆碱脂酶(AChE)催化下分解成碘化硫代胆碱,再与显色剂二硫代双硝基苯甲酸(DTNB)反应,生成5-巯基-2-硝基苯甲酸,反应后生成的5-巯基-2-硝基苯甲酸呈黄色,在412 nm波长下测定溶液吸光度随时间变化的曲线,计算出酶抑制率的大小。当样品中不含抑制碘化硫代乙酰胆碱酯酶的物质时,吸光值随着时间增加而增加。当样品中含有有机磷或氨基甲酸酯类等农药时,乙酰胆碱脂酶活性因受抑制而使吸光值变化减缓。因此以对照组为基准,由降低的速率计算出AChE受抑制程度,根据抑制率判断有机磷和氨基甲酸酯农药是否超标^[3]。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为大米、盐、碱、果蔬清洁剂、黄瓜、娃娃菜、苹果、桃子、试管、试管架、保鲜盒、镊子、剪刀和烧杯。供试农药与试剂有乙酰胆碱酯酶、显色剂(DTNB)、碘化硫代乙酰胆碱(底物)、pH7.2缓冲溶液、蒸馏水、敌敌畏(80%乳油)、丙酮。仪器设备为恒温水浴锅、分析天平、723P农

收稿日期:2014-03-07

第一作者简介:田丽娟(1979-),女,黑龙江省桦川县人,硕士,实验师,从事实验室管理及农药残留研究。E-mail:lijuantian@126.com。

通讯作者:陶波(1963-),男,黑龙江省望奎县人,博士,教授,从事除草剂生物化学及应用技术研究。E-mail:botaol@163.com。

药残留仪。

1.2 方法

1.2.1 农药残留样品的处理 选取个头大小基本一致的蔬菜(黄瓜、娃娃菜)和水果(苹果、桃子),分别用 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 有机磷农药敌敌畏浸泡 10 min,力求做到均匀一致,浸泡过农药的蔬菜水果自然风干冷藏 24 h 待测。

1.2.2 果蔬中农药残留的去除方法 该试验选取 6 种农药残留的去除方法。(1)清水冲洗:将受到污染的蔬菜水果用清水冲洗干净后,自然条件下晾干待用。(2)清水浸泡:将受到污染的蔬菜水果用 40°C 清水浸泡 10 min,用清水冲洗干净后自然条件下晾干待用。(3)碱水浸泡:将受到污染的果蔬在 40°C 用 $10\sim 20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 食用碱水溶液浸泡 10 min,搓洗后用清水冲洗干净后自然条件下晾干待用。(4)盐水浸泡:将受到污染的蔬菜水果用 2% 的 40°C 盐水^[4] 浸泡 10 min,搓洗后用清水冲洗干净自然条件下晾干待用。(5)淘米水浸泡:称取大米 50 g 分别用 0.5 L 水清洗 2 遍,将受到污染的蔬菜水果置于 40°C 淘米水中浸泡 10 min,搓洗后用清水冲洗干净后自然条件下晾干待用。(6)专用果蔬清洁剂浸泡:将受到污染的蔬菜水果用 2% 的 40°C 果蔬清洁剂溶液^[5] 浸泡 10 min,搓洗后用清水冲洗干净在自然条件下晾干待用。

1.2.3 果蔬中农药残留的检测方法 (1)试剂准备:在乙酰胆碱酯酶(AChE)、显色剂(DTNB)、碘化硫代乙酰胆碱(ATCI)三个试剂瓶中分别加入缓冲溶液 10 mL,溶解摇匀。(2)样品处理:称取处

理后的果蔬 2 g 加入 10 mL 缓冲溶液,震荡 2 min,取上清液 5 mL 移至试管,分别加入乙酰胆碱酯酶、显色剂 0.2 mL,摇匀在 37°C 恒温水浴锅中放置 15 min 以上。(3)空白试验:在空白管中加入 0.2 mL 底物(碘化乙酰硫代胆碱)摇匀,倒入比色杯,立即用 723P 农药残留仪测定 3 min 的吸光度变化值。(4)样品检测:在样品管中加入 0.2 mL 底物(碘化乙酰硫代胆碱)摇匀,倒入比色杯,立即用 723P 农药残留仪测定 3 min 的吸光度变化值。抑制率计算:

酶抑制率(%)=
$$\frac{\text{对照组的吸光度变化值}-\text{样品吸光度变化值}}{\text{对照组吸光度变化值}}\times 100$$

在农药残留快速检测仪上能直接读出酶抑制率大小,从而评估样品中农药残留毒性程度。当抑制率小于 35% 时,说明试样中的农药残留毒性小,可以食用。当抑制率大于 35% 时,为阳性反应,应重复检测,并用气相色谱仪等分析仪器确证。

2 结果与分析

2.1 不同浸泡时间对黄瓜表面敌敌畏的洗脱效果

由表 1 可知,用清水、盐水、碱水、淘米水和果蔬清洁剂分别浸泡含有敌敌畏的黄瓜 5、10、20、30 min,同一种处理方式浸泡时间越长,蔬菜水果上敌敌畏残留对乙酰胆碱酯酶的抑制越小,反映出残留农药浓度越小,说明去除农药残留效果越好,但对乙酰胆碱酯酶的抑制效果浸泡 10 和 20 min 后,残留农药差异不明显,所以选取 10 min 作为果蔬的浸泡时间。

表 1 不同浸泡时间黄瓜表面敌敌畏残留对乙酰胆碱酯酶的抑制效果
Table 1 Inhibition effect of dichlorvos residue on cucumber against acetylcholinesterase for different soaking time

样品处理 Treatments	抑制率/% Inhibition rate			
	5 min	10 min	20 min	30 min
清水浸泡 Water immersion	40.3 a	33.2 b	29.5 bc	26.5 c
碱水浸泡 Alkaline soak	28.6 a	20.5 b	18.4 bc	15.2 d
盐水浸泡 Saline soak	45.5 a	36.7 b	32.4 c	31.2 c
淘米水浸泡 Water washed rice	35.2 a	29.4 b	25.7 bc	21.5 c
果蔬清洁剂 Detergent solution	20.7 a	15.4 b	12.5 bc	9.8 c

注:表中数据均为 3 次测定的平均值,不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著。下同。

Note:Data in the table are the average of three determinations,different lowercases mean significant difference at 0.05 level. The same below.

2.2 不同浸泡温度对黄瓜表面敌敌畏的洗脱效果

由表 2 可知,6 种样品处理方式,浸泡温度分别为 25、30、40 和 50°C ,随着温度的升高不同浸泡处理的黄瓜上敌敌畏残留对乙酰胆碱酯酶的抑

制效果不断增强,浸泡温度为 50°C 时抑制效果最好,但同一浸泡方式 40 和 50°C 的浸泡温度差异不显著,而且 50°C 盐水浸泡方式抑制效果反而下降,所以选取 40°C 作为果蔬的浸泡温度。

表 2 不同浸泡温度下黄瓜表面敌敌畏残留对乙酰胆碱酯酶的抑制效果

Table 2 Inhibition effect of of dichlorvos residue against cucumber acetyl cholinesterase in different soaking temperature

样品处理 Treatments	抑制率/% Inhibition rate			
	25℃	30℃	40℃	50℃
清水冲洗 Water cleaning	41.7 a	38.5 ab	30.2 c	27.5 c
清水浸泡 Water immersion	33.2 a	30.4 ab	20.8 c	17.2 c
碱水浸泡 Alkaline soak	20.5 a	16.9 b	10.2 c	9.4 c
盐水浸泡 Saline soak	36.7 a	32.4 b	22.1 d	25.6 c
淘米水浸泡 Water washed rice	29.4 a	27.5 ab	17.4 c	14.1 c
果蔬清洁剂 Detergent solution	15.4 a	12.6 ab	7.2 c	6.3 c

2.3 不同清洗方式对果蔬表面敌敌畏的洗脱效果分析

2.3.1 不同清洗方式结果分析 选取黄瓜、娃娃菜、桃子、苹果 4 种果蔬通过 6 种清洗方式检测其

表面农药残留的去除效果,比较果蔬在 40℃ 不同浸泡方式处理 10 min 后的敌敌畏的去除效果,并将相同水果蔬菜在不同处理方式下进行新复极差分析(见表 3)。

表 3 不同浸泡方式下果蔬表面敌敌畏残留对乙酰胆碱酯酶的抑制效果

Table 3 Inhibition effect of dichlorvos residues against acetyl cholinesterase on fruits and vegetables with different soaking ways

样品处理 Treatments	抑制率/% Inhibition rate			
	黄瓜 Cucumber	娃娃菜 Baby cabbage	桃子 Peach	苹果 Apple
没有清洗 None cleaning	56.8 a	70.4 a	79.6 a	46.5 a
清水冲洗 Water cleaning	30.2 b	48.7 b	56.8 b	25.2 b
清水浸泡 Water immersion	20.8 cd	35.0 c	44.0 c	17.2 cd
碱水浸泡 Alkaline soak	10.2 e	19.9 e	29.8 e	9.4 e
盐水浸泡 Saline soak	22.1 c	42.2 b	50.8 b	20.8 bc
淘米水浸泡 Water washed rice	17.4 d	26.8 d	36.3 d	13.2 de
果蔬清洁剂 Detergent solution	7.2 f	18.2 e	24.5 f	6.2 f

由表 3 可知,黄瓜、娃娃菜、桃子、苹果 4 种水果蔬菜使用清水冲洗、清水浸泡、盐水浸泡、碱水浸泡、淘米水浸泡、果蔬清洁剂六种方式清洗后均能对果蔬表面敌敌畏残留有一定的抑制作用,但去除效果存在差异。果蔬农残的降低效果为果蔬清洁剂浸泡>碱水浸泡>淘米水浸泡>清水浸泡>盐水浸泡>清水冲洗。总体来看,采用专用果蔬清洁剂清洗对果蔬中农药残留去除效果最好,这是因为清洁剂中含有表面活性剂,具有亲水性和亲酯性,可促进农药向水中溶解或转移,对浸过敌敌畏的娃娃菜的抑制率为 18.2%,最差的是直接用清水冲洗,大多数蔬菜水果不能达到食用标准。尤其表现在清洗冲洗浸过敌敌畏的桃子,抑制率达到 56.8%,未能达到安全食用范围。分析原因,可能是使用敌敌畏浸泡浓度过大或者敌敌畏在桃子表面的吸附和富集力较强。

2.3.2 不同清洗方式作用机理分析 大多数有机磷农药含有磷酰或硫代磷酰基团,极化的磷酰基在磷原子上产生一个正电荷,因而亲电性强,极

易与亲核试剂反应从而发生水解。在碱性水中,有大量亲核性的羟基离子存在,羟基可以进攻磷酸酯或硫代磷酸酯(含有 $P-O(S)-C$)中的磷原子,使 $P-O(S)$ 键断开,此外,羟基也可以进攻碳原子,使 $O(S)-C$ 键断开,但由于磷酰的 P 是硬酸中心,C 四面体是一个软酸,羟基离子是一个硬碱,因而它优先进攻磷原子。因此,对有机磷农药的碱降解而言,就是碱性水中的羟基有选择的进攻磷原子,伴以 $P-O(S)$ 键断开的过程。有机磷农药之所以容易水解,是由于其磷酸酯结构中磷原子相连的基团和 HCO_3^- 具有拉电子特性,使得磷原子的亲电性增强,更易于受羟基攻击而发生水解。果蔬清洁剂中含有表面活性剂,具有亲水性和亲酯性,可促进农药向水中溶解或转移;碱水的主要成分是 NaOH,羟基进攻磷原子,促进有机磷农药水解;淘米水里含有蛋白质、淀粉、矿物质和生物碱等营养成分,这种水呈碱性,具有很强的去污能力;清水浸泡是因为有大多数机磷农药具有水溶性,浸泡后可溶解部分农药;盐水是中

性水溶液,具有杀菌作用,能够加速农药的溶解,但是需要掌握好浸泡时间和浓度,否则会破坏果蔬表面的蜡质层。

3 结论与讨论

去除果蔬中农药残留的方法很多如超声波法^[7]、生物酶降解^[8]、臭氧降解^[9]、农残去除机和热煮法等,该试验研究了不同清洗方法对果蔬表面敌敌畏的去除效果,使用的清洗方法均为在家庭中较易实现的方法。结果表明,日常使用的清洗方式均可降低果蔬中敌敌畏农药的残留量,在日常生活中往往是各种方法的结合。消费者为降低食入残留农药果蔬的机率,避免农药残留毒害,应采取预防措施,不能太长时间浸泡蔬菜水果,否则果蔬的表皮细胞被浸泡液破坏,至使溶于浸泡液中的农药有可能进入果蔬内部,无法再去除。过高浓度的浸泡液对果蔬中维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 PP 和维生素 C 起破坏作用,影响果蔬的口感和品质,甚至会提高农药的污染程度。叶菜类或肉质水果,如娃娃菜和桃子等应先放入到一定浓度清洗剂中浸泡几分钟后,再用清水冲洗 2~3 遍,以达到降低农药残留的效果。选购蔬菜水果要多元化,勿偏食某些特定果蔬,购买没有农药污染的有机蔬菜和水果或经有关部门检测农药

含量低的蔬菜和水果,对南菜北移和大棚种植蔬菜,选购时应注意颜色较深的蔬菜。盐水对清洗农残有一定的抑制作用,但是日常生活中用盐水浸泡果蔬不太可取,尤其对绿叶菜来说,盐水会破坏菜叶的细胞膜,不仅损失营养,还可能让农残进入菜中,但一定浓度的盐水对去除果树内的虫害有些帮助。

参考文献:

- [1] 叶世柏. 化学性食物中毒与检验[M]. 北京:北京大学出版社,1989:33.
- [2] 王涨富. 毒物快速系列分析手册[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1986:35-36.
- [3] 任莉,汪恩锋,汪文烈. 加拿大一枝黄花对土壤营养元素吸收与转运特征[J]. 生物学杂志,2010,(3):27-30.
- [4] 罗金凤,王磊,丁晓雯,等. 不同清洗剂对水果四种残留农药的洗涤效果研究[J]. 食品工业科技,2013,34(5):291-298.
- [5] 齐志彩. 不同清洗法对空心菜中氧化乐果残留的去除效果[J]. 职业与健康,2013,29(10):1218-1219.
- [6] 韩礼,侯亚西,汪俊涵,等. 不同清洗方式对生菜表面农药残留的降解效果[J]. 食品与发酵工业,2011,37(12):76-79.
- [7] 傅敏,丁培道,蒋永生,等. 超声波降解有机磷农药乐果的实验研究[J]. 三峡环境与生态,2003,25(12):28-30.
- [8] 张明慧. 酶在餐具洗涤剂中的应用[J]. 日用化学品科学,2002(25):5-6.
- [9] GB/T 14552—2003. 水、土中有机磷农药测定气相色谱法[S].

Removal Effect of Dichlorvos Residues in Fruit and Vegetables with Different Cleaning Methods

TIAN Li-juan, ZHANG Zhong-liang, GAO Jian, TAO Bo

(Northeast Agricultural University, Plant Protection Experience Center, Harbin, Heilongjiang 150030)

Abstract: For the research on different cleaning methods of removing effect for dichlorvos on surface of fruits and vegetables, cucumber, baby cabbage, peach and apple, four kinds of fruits and vegetables were cleaned with tap water, water immersion, water containing alkaline, water washed rice, saline water, detergent solution, soaking in the temperature of 40℃ for 10 min. The enzyme inhibition method was used to detect dichlorvos removal effect quickly. The results showed that the daily cleaning methods all had removing effect on dichlorvos, but the removal efficiency were different, the effect of detergent solution was the best, even for high residual peaches, inhibition rate was from 79.6% to 24.5%, the effect of tap water was limited, the inhibition rate was from 46.5% to 25.2% for low residual apple dichlorvos, and inhibition rate for high residual peaches was from 79.6% to 56.8%, did not reach the standard consumption.

Key words: acetyl cholinesterase; dichlorvos; cleaning methods; pesticide residue detection