

· 研究论文 ·

# 残留的五种有机磷农药在菜豆烹饪过程中的降解

张洪<sup>1,2</sup>, 赵丽娟<sup>1,2</sup>, 秦曙<sup>1</sup>, 乔雄梧<sup>\*1</sup>

(1. 山西省农业科学院 山西省农药重点实验室, 太原 030031; 2. 山西农业大学 研究生院, 山西 太谷 030801)

**摘要:** 采用气相色谱法检测了久效磷、毒死蜱、马拉硫磷、对硫磷、敌敌畏 5 种有机磷农药在菜豆烹饪过程中残留量的变化。结果表明: 菜豆经油炸后, 除久效磷未降解外, 其余农药降解率在 37.6% ~ 85.1% 之间。油炸时间的长短对敌敌畏降解影响较大, 炸 5 min 时降解率为 37.6%, 7 min 时降解率为 65.2%; 油炸时间长短对其余农药的降解均无显著影响。炒的过程中 5 种农药的降解率在 7.6% ~ 56.5% 之间; 蒸的过程中降解率为 23.0% ~ 63.4%; 未盖锅盖煮的条件下降解率为 39.5% ~ 81.7%, 盖锅盖煮后降解率为 42.0% ~ 86.4%。在加盖煮 10 min 后的汤中, 各种农药的残留量在 0.03 ~ 0.50 mg/L 之间。炒过的菜豆再经微波加热 2 min 后, 5 种农药残留量比炒过之后又降解了 21.0% ~ 41.5%。

**关键词:** 有机磷农药残留; 降解; 气相色谱; 菜豆; 烹饪

中图分类号: O 657.71; S481.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)01-0071-05

## Degradation of Five Organophosphate Pesticides in French Bean during Cooking Processes

ZHANG Hong<sup>1,2</sup>, ZHAO Lijuan<sup>1,2</sup>, QIN Shu<sup>1</sup>, QIAO Xiong-wu<sup>\*1</sup>

(1. Shanxi Key Laboratory of Pesticide Science, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China;

2. Graduate Students' College, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, Shanxi Province, China)

**Abstract** The effects of cooking on the residue levels of monocrotophs, chlorpyrifos, malathion, parathion and dichlorvos in samples of French bean were determined by gas chromatography. The results showed that the residues of pesticides were decreased except monocrotophs during frying. The degradation rate ranged from 37.6% to 85.1%. The frying time was more impacting to dichlorvos degradation than those of other pesticides. The degradation rate of dichlorvos was 37.6% after 5 min frying and 65.2% after 7 min frying while no significant changes of degradation rate were observed on other four pesticides. Losses of the residues due to processing were as following: stir-frying 7.6% ~ 56.5%; steaming 23.0% ~ 63.4%; boiling in a uncovered utensil 39.5% ~ 81.7%; boiling in a covered utensil 42.0% ~ 86.4%. When boiling the French bean for 10 min in a covered utensil the residues in the soup was ranged from 0.03 to 0.50 mg/L. After 2 min heating by microwave the degradation rates of five pesticides in French bean which have been stir-fried were 21.0% ~ 41.5%.

**Key words** residue of organophosphate pesticides; degradation; gas chromatography; French bean; cooking

收稿日期: 2006-10-25 修回日期: 2006-12-29

作者简介: 张洪 (1980-), 男, 山西太原人, 在读硕士研究生; \* 通讯作者: 乔雄梧 (1959-), 男, 山西浑源人, 博士, 研究员, 主要从事农药残留与环境毒理研究工作. 联系电话: 0351-7127683; E-mail: xwqiao@public.ty.sx.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

农药风险评估<sup>[1,2]</sup>主要研究接触农药残留物及其有毒代谢产物对人体健康的潜在风险,因此农药对人体健康的风险评估被许多国家政府和国际组织用作农药登记评审和农药安全性评价的重要依据。该风险评估程序包括:(1)对危害的确证和特性研究,以及对不致产生明显健康副作用的人体接触水平的估测结果;(2)对人体通过日常饮食或其他来源对农药的潜在摄入情况进行评估;(3)将风险评估结果与从危害特征得出的“安全”摄入量相比较<sup>[3]</sup>。根据农药风险评估程序的第二步,在进行残留农药潜在危害评估时,须对膳食结构、储藏及加工工艺对农药残留量的影响进行研究,才能准确反映食品最后到餐桌时的农药残留水平,正确评估残留农药的潜在危害。农药残留法典委员会(Codex Alimentarius Commission, Codex Committee on Pesticide Residues)和全球环境监测食品污染监测项目(GEMS/Food Global Environment Monitoring System-Food Contamination Monitoring and Assessment Programme)根据最大残留限量(MRL)值和全球的膳食模型估算得出:TMDI(Theoretical Maximum Daily Intake) =  $\sum MRL_i \times E_i \times P_i \times F_i$  ( $E_i$ : 可食用部分,  $P_i$ : 烹饪加工过程中农药残留量的变化,  $F_i$ : 膳食系数), NEDI(National Estimated Daily Intake) =  $\sum R_i \times E_i \times P_i \times F_i$  ( $R_i$ : 良好农业规范下农药的最终残留量),并将TMDI值、NEDI值与每日允许摄入量(Acceptable Daily Intake, ADI)值相比较,进行风险评估<sup>[4,5]</sup>。我国的食品烹饪方法较为复杂,常用的主要有煎、炸、蒸、煮、炒等,而关于这些烹饪方法对农药残留量的影响尚未见相关资料报道,因此笔者研究了典型的中国式烹饪方法对几种常用农药残留量的影响,以期为我国的农药风险评估提供一定的参考和依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品来源

从山西省太原市美特好超市购买的无公害菜豆,经检测其中无毒死蜱、敌敌畏、马拉硫磷、久效磷、对硫磷 5种待测农药。

### 1.2 试验药剂

40% 毒死蜱乳油(chlorpyrifos EC, 陶氏益农公司), 80% 敌敌畏乳油(dichlorvos EC, 宁河农药厂), 70% 马拉硫磷乳油(malathion EC)、40% 久效磷乳油(monocrotophos EC)及 60% 对硫磷乳油

(parathion EC), 均为科锋农药厂产品。试剂均为分析纯(北京化学试剂公司)。

### 1.3 农药污染蔬菜样品的制备

参照宗荣芬等<sup>[6]</sup>的浸泡法,将 5种农药按推荐剂量兑水稀释,取一定量的菜豆浸泡在农药稀释液内 60 min,取出自然晾干后供试。

### 1.4 样品的烹饪处理

1.4.1 油炸样品 将 120 g菜豆切成 7 cm长的小段放入 250 mL、220℃的油中,分别于 5 min、7 min后取出炸熟的样品。

1.4.2 水煮样品 将 120 g菜豆切成 7 cm长的小段放入装有 2 kg 100℃沸水的锅中,分别设加盖煮 5 min、7 min和加盖煮 8 min、10 min两组处理。

1.4.3 煮过样品后的汤汁 将 120 g菜豆切成 7 cm长的小段放入锅中,加入 1 000 mL、100℃的沸水,加盖煮 8 min,取出 20 mL菜汤待测。

1.4.4 炒的样品 将 500 g菜豆切成 7 cm长的小段,放入盛有 25 mL、220℃豆油的炒锅内不停翻炒,6 min后加入 20 mL沸水,加盖焖 5 min后出锅。

1.4.5 微波炉加热样品 将 1.4.4节中炒熟后的菜豆放至室温,取 200 g放入微波炉中,最高档加热 2 min。

1.4.6 蒸的样品 将 120 g菜豆放入内置沸水的蒸锅中,分别蒸 10 min和 15 min。

### 1.5 农药残留检测方法

1.5.1 主要仪器 气相色谱仪:岛津 GC-14C/FPD(P);分散器:T25型,德国 KA Labortechnik公司产品;旋转蒸发器:N-100Q,配有 SB-1000水浴,日本 EYELA 公司产品;氮吹仪:N-EVAPIM 111,美国 Organomation Associates, Inc;超声波清洗器:SB5200,上海必能公司;凝胶柱:管长 50 cm,内径 1 cm,柱内添加 Bio-Beads S-X 3 Beads凝胶,凝胶粒径 200~400目。

1.5.2 样品前处理 分别准确称取烹饪前及各种烹饪方法处理后的菜豆样品 20 g加 40℃的蒸馏水 82 mL,静置 30 min,加入 200 mL丙酮,于 9 000 r/min下匀浆 2 min,加入 35 g氯化钠,再加入 100 mL环己烷-乙酸乙酯(1:1,体积比,下同),于 9 000 r/min下匀浆 1 min,静置 30 min,取 200 mL上层液体放入 500 mL分液漏斗中,过 100 g无水硫酸钠,收集滤液于 500 mL圆底烧瓶中。用 80 mL环己烷-乙酸乙酯分 4次洗涤量筒、漏斗,将

滤液和洗涤液合并,置于旋转蒸发仪上浓缩至仅剩水样残液,加 5 g 氯化钠-硫酸钠(1:1,质量比),用环己烷-乙酸乙酯转出,定容至 4.2 mL。取 0.6 mL,以 1 mL/min 的流速过凝胶柱,弃去前 23 mL,收集后 30 mL,40℃ 下旋转蒸发浓缩至近干,氮气吹干,加入 2 mL 丙酮,待测。

准确量取煮过菜豆后的汤汁 20 mL,加入 200 mL 丙酮,9 000 r/min 匀浆 2 min,其余步骤同菜豆前处理。

$$\text{降解率}(\%) = \frac{\text{烹饪前菜豆中的农药浓度} - \text{烹饪后菜豆中的农药浓度}}{\text{烹饪前菜豆中的农药浓度}} \times 100$$

## 2 结果与分析

### 2.1 各农药在菜豆及汤汁中的添加回收率

对未烹饪菜豆、油炸菜豆、蒸菜豆、炒菜豆、水煮菜豆分别以 0.10、1.00、5.00 mg/kg 的浓度添加,按照本文所述分析方法进行提取、净化和检测,得到不同浓度农药的添加回收率。由结果可知,敌敌畏在菜豆中的添加回收率为 80%~91%,马拉硫磷为 87%~103%,久效磷为 71%~93%,毒死蜱为 88%~102%,对硫磷为 86%~99%;变异系数依次为 10%~17%、6%~14%、4%~11%、4%~13%、10%~12%。汤汁中以 0.01、0.50 mg/L 的浓度添加,回收率为 78%~88%,变异系数为 6%~12%。结果均满足《农药残留试验准则》<sup>[7]</sup>中对农药残留分析的要求。

### 2.2 方法的灵敏度

仪器对敌敌畏、久效磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷的最小检出量为  $1.0 \times 10^{-10}$  g 方法的最低检测浓度为 0.05 mg/kg

### 2.3 烹饪工具和方法的标准化

本试验采用的是爱庭 DCL-2000AD 电磁灶,电磁灶上设有温度控制(正负误差为 5℃)及时间设置,因此可以准确地控制整个烹饪过程。烹饪方法参照了各类烹饪书籍<sup>[8]</sup>,但未加入各种调味品和佐料,因此烹饪结果具有较为广泛的代表性。

### 2.4 标准曲线制作

采用外标法定量,标准曲线法校准。将标准工作液稀释成 0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 mg/L 6 个由低到高的浓度,在 0.05~5.00 mg/L 浓度范围内,以峰面积(Y)-农药浓度(x)作标准工作曲线。结果表明浓度与峰面积有

1.5.3 气相色谱检测条件 采用 GC-14C 气相色谱仪,火焰光度检测器(磷滤光片)进行检测。进样口温度 250℃;检测器温度 250℃;升温程序:100℃ 保持 2 min 以 10℃/min 升至 260℃,停留 2 min。色谱柱 SUPELCO1701,30 m×0.53 mm×1.0 μm;载气: N<sub>2</sub> 140 kPa 空气 80 kPa 氢气 60 kPa 进样量 2 μL。

1.5.4 降解率的计算 计算公式如下。

很好的相关性,满足定量分析的要求。在本实验条件下,敌敌畏、久效磷、毒死蜱、马拉硫磷、对硫磷的保留时间分别为 7.781、15.521、16.257、16.612、17.152 min。

### 2.5 各种烹饪方法中农药的降解率

从表 1 中可以看出,除久效磷在油炸过程中有浓度增高的趋势外,其余 4 种有机磷农药在烹饪过程中都发生了不同程度的降解。久效磷能与水混溶,稍溶于乙醚、甲苯,不溶于石油醚,挥发性很低<sup>[9]</sup>,在油炸过程中,菜豆的含水量降低,而久效磷在 220℃ 的热油中未发生明显的分解或溶解,这可能是导致该过程中农药残留量反而升高的主要原因。

小火油炸的温度约为 220℃,毒死蜱、马拉硫磷和对硫磷在此过程中发生了明显的降解,降解率在 61.5%~85.1% 之间,且降解幅度随时间的延长变化不大。而敌敌畏在最初的 5 min 内只降解了 37.6%,随着时间的延长降解率加大,在 7 min 时达到了 65.2%。

炒菜时初始油温约为 220℃,大火翻炒的过程中温度可达到 280℃。在整个烹饪过程中,久效磷的浓度仍然无较大的改变,可能是因为在 5 种农药中对热最稳定;敌敌畏对热较为稳定,降解了 34.6%;毒死蜱、马拉硫磷和对硫磷降解了 40.1%~56.5%。

在蒸的过程中,水蒸气的温度是 100℃,久效磷虽然耐高温,但水溶性强,因此仍有大约 40% 的农药降解损失。毒死蜱降解了 42.4%~54.0%,而马拉硫磷和对硫磷降解了约 20%~30%。敌敌畏因为对水较为敏感,易水解,蒸气压低,所以损失也较大,降解率在 48.9%~63.4% 之间。

Table 1 Degradation of five pesticides in bean during cooking process

Treatment	Time /min	Monocrotophos		Chlorpyrifos		Malathion		Parathion		Dichlorvos	
		Conc /(mg/kg)	Degradation (%)								
Original value		3.57	—	8.00	—	5.51	—	9.25	—	5.32	—
Frying	5	4.30	—	1.31	83.6	2.12	61.5	2.10	77.3	3.32	37.6
	7	4.50	—	1.19	85.1	1.88	65.9	2.00	78.4	1.85	65.2
Stir-frying		3.30	7.6	3.48	56.5	3.30	40.1	4.35	53.0	3.48	34.6
Steaming	10	2.15	39.8	4.61	42.4	4.07	26.1	7.12	23.0	2.72	48.9
	15	2.10	41.2	3.68	54.0	3.69	33.0	6.48	30.0	1.95	63.4
Boiling without lid	8	1.31	63.3	4.84	39.5	1.21	78.0	3.74	59.6	1.17	78.0
	10	1.26	64.7	4.56	43.0	1.01	81.7	3.39	63.4	1.10	79.3
Boiling with lid	8	1.58	55.7	4.64	42.0	1.27	77.0	5.02	45.7	2.85	46.4
	10	1.37	1.6	4.24	47.0	0.75	86.4	4.81	48.0	2.76	48.1
Soup		0.26(mg/L)		0.32(mg/L)		0.03(mg/L)		0.50(mg/L)		0.20(mg/L)	

加盖煮和开盖煮时菜豆中各种农药的降解都很显著,并且开盖煮比加盖煮降解更多,这在敌敌畏上表现最为明显,开盖煮时其降解率为78.0%~79.3%,加盖煮时为46.4%~48.1%。这可能是由于敌敌畏的蒸气压较低,特别是在开盖煮的条件下,由于水蒸气的带动,导致了更多农药的散失。水溶性较强的久效磷降解率约为60%,毒死蜱降解了39.5%~47.0%,马拉硫磷降解了77.0%~86.4%,对硫磷降解了45.7%~63.4%。

炸和炒后的油汁一般不直接食用,因此未测定其中的农药浓度,而中国人有食用煮过菜的汤

汁的习惯,因此有必要测定其浓度(见表1)。可能是由于锅中水的质量远远大于菜豆的质量,并且在煮的过程中,部分农药在100℃分解,还有部分农药在水蒸气的带动下散失到空气当中,所以汤汁中的农药浓度比菜豆中要小许多。

从表2中可以看出,微波炉加热也可以使农药部分降解。久效磷、对硫磷、毒死蜱3种农药在微波加热后大约损失35%左右,敌敌畏的降解率最低,只有21.0%,马拉硫磷降解最多,为41.5%。至于农药在微波加热过程中是如何转化的尚待深入研究。

Table 2 Degradation of five pesticides in fried bean during microwave

Treatment	Monocrotophos		Chlorpyrifos		Malathion		Parathion		Dichlorvos	
	Conc /(mg/kg)	Degradation (%)								
Original value	3.30	—	3.50	—	3.30	—	4.35	—	3.48	—
Microwave (2 min)	2.16	34.6	2.24	36.0	1.93	41.5	2.80	35.6	2.75	21.0

### 3 小结

本试验中采用宗荣芬等的浸泡法制备农药污染菜豆样品,提高了样品中农药的原始沉积量,其目的是为了保证即使经过烹饪降解,仍然可以准确地测定农药的最终残留量,计算降解率,因此各种农药的原始沉积量和最终残留量与实际情况有一定的差异。

在食品烹饪过程中,农药由于高温而发生水解、分解、溶解、挥发等各种物理化学反应,都有可

能产生有毒代谢产物,关于代谢物的毒理学评价以及农药之间是否发生正协同效应或负协同效应等还有待于今后进行更深入的研究。

在食品“从农场到餐桌”的监测数据中,越是流通环节末端的农药残留数据对风险评估越有意义,因此建立我国的农产品食用消费量和残留水平数据库,并考虑到农产品加工工艺的影响,实施与国际接轨的农药风险评估体系,进行科学的农药风险评估管理,对保证农产品质量和人民

身体健康具有非常重要的意义。

### 参考文献:

- [ 1 ] National Research Council Sciences and Judgment in Risk Assessment [ M ] . Washington DC: National Academy Press 1994: 17-19.
- [ 2 ] SHARON JM, BJORN G H. EU Risk Assessment Science and Policy [ J]. Toxicol 2002, 181: 281-285.
- [ 3 ] PCS. Environmental Health Criteria 210: Principles for the Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals [ M ]. Geneva WHO, 1999.
- [ 4 ] HOLLAND P T, HAM ILTON D, OHLN B, et al Effects of Storage and Processing on Pesticide Residues in Plant Products [ J]. Pure & Appl Chem, 1994 66: 335-356.
- [ 5 ] Programme of Food Safety and Food Aid World Health Organization. Guidelines for Predicting Dietary Intake of Pesticide Residues (Revised) [ M ]. Washington DC: National Academy Press 1997.
- [ 6 ] ZONG Rong-fen (宗荣芬), LIU Wen-wei (刘文卫), MEI Jian-xin (梅建新). 蔬果洗涤剂对农药残留去除率的研究 [ J]. Chin J Health Lab Tech (中国卫生检验杂志), 2003, 13(4): 441-442.
- [ 7 ] Ministry of Agriculture of The People's Republic of China (中华人民共和国农业部). NY/T 788-2004, Guideline on Pesticide Residue Trials (农药残留试验准则) [ S]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2004.
- [ 8 ] LIANG Qiong-bai (梁琼白). Popular Gastronomy, Vegetable Dish (大众美食系列——素食) [ M ]. Beijing (北京): China Light Industry Publishers (中国轻工业出版社), 2004.
- [ 9 ] ZHAO Shan-huan (赵善欢). Chemical Protection of Plant (植物化学保护) [ M ]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2000 63-74.

(Ed. TANG J)