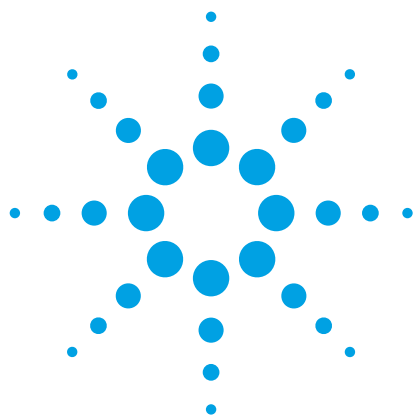




使用液质联用和气质联用系统评估用于降低番茄和其它农产品中农药残留的清洗方法

应用简报

食品

作者

Fadwa Al-Taher、Yang Chen 和
Jack Cappozzo
食品安全与健康学院
伊利诺理工大学
Bedford Park, 伊利诺伊
美国

Philip L. Wylie
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road
特拉华州威尔明顿
美国

摘要

使用安捷伦液质联用 (LC/MS) 和气质联用 (GC/MS) 系统测定番茄和其它农产品中的农药残留以评估各种清洗方案的效果。我们在实验室对水和各种溶剂，超声和未超声的清洗操作进行了评估。总体而言，超声的效果依赖于清洗处理方法和农药的种类。另一个实验测定了被污染样品在试验工厂水槽中清洗前与清洗后的农药残留，结果表明在室温水下清洗 1 min，农药减少 40% 至 90%。



Agilent Technologies

前言

随着世界经济贸易的不断发展，进口到美国的食物越来越多。据报道，进口的人工饲养海产品中含有禁用的抗微生物剂，乳制品中含有三聚氰胺以及农产品中含有农药，这些都会给消费者带来安全隐患 [1]。

农药能够对神经、内分泌、免疫和生殖系统产生影响。婴儿、儿童、胎兒和老人更容易出现农药中毒。因此，最好降低食品中农药残留水平，从而降低农药接触和人类健康风险 [1]。

用水或洗涤剂清洗对清除水果和蔬菜中残留的农药很重要。清洗处理方法的农药清除效果取决于清洗溶液、农药的化学性质、食品的性质及表面积，食品接触农药时间的长短和农药的配方及应用方法。通常，农药附着在类似蜡质的外层表面，然后渗透到内部，这时进行清洗以清除农药的效果较差 [2]。

本应用简报将介绍一项已发表的研究，该研究对单独清洗和消毒处理或与超声相结合以清除番茄中残留农药的效果进行了测定 [2]。这是首次对用于降低番茄中农药水平的清洗和超声处理方法进行深入研究。我们还将伊利诺理工大学食品安全与健康学院 (IFSH) 试验工厂中商业化的农产品清洗操作程序用于评估水洗法清除所选污染农产品（番茄、苹果、青椒、桃、橙子和柠檬）中农药的效果。

实验部分

试剂和标准品

备件和化学品（包括圣女果）的获取和制备与文献 [2] 所述一致。9 种农药标准品（高灭磷、马拉硫磷、甲萘威、联苯菊酯、氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、百菌清和吡虫啉）均购自西格玛奥德里奇公司，含上述标准品混合物的溶液按文献所述配制。

仪器

本研究使用了 LC/MS 和 GC/MS 仪器。不适合气相色谱分析的 3 种农药采用 Agilent 1260 Infinity 液相色谱系统结合配备喷射流技术的 Agilent 6460 三重四极杆 LC/MS 系统进行分析。其他农药使用 Agilent 7890A 气相色谱仪结合 Agilent 5975C 系列 GC/MSD 进行分析。仪器运行条件如表 1 和表 2 所示。

样品前处理

将番茄在农药标准溶液中浸泡 5 或 30 秒，然后在室温下干燥。如文献 [2] 所述，采用各种清洗方案清洗番茄，然后按照 AOAC 官方方法 2007.1，使用 QuEChERS 萃取程序对番茄进行萃取。

表 1. LC/MS/MS 运行条件

液相色谱运行条件	
色谱柱	Agilent ZORBAX Extend-C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm 填料 (部件号 728700-902)
柱温	40 °C
进样量	5 μL
流动相	A = 10 mM 乙酸铵的水溶液 v/v B = 甲醇
线性梯度	5% B 保持 0.5 min 5% B 保持 12 min 98% B 保持 15 min 100% B 保持 16 min 然后在 25 min 时间里 B 以 恒定流速由 10% 升高至 100% 100% B 保持 10 min
流速	0.3 mL/min
质谱条件	
离子模式	正离子电喷雾离子化
雾化器压力	40 psig
干燥气流速	10 L/min
干燥气温度	325 °C
鞘气流速	11 L/min
鞘气温度	350 °C
喷嘴电压	4000 V
毛细管电压	1000 V

表 2. GC/MSD 运行条件

气相色谱运行条件	
分析柱	Agilent HP-5MS UI 15 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-431)
进样口温度	250 °C
进样量	1 µL
进样模式	脉冲不分流
衬管	2 mm 浅凹坑单锥脱活不分流衬管 (部件号 5190-2296)
流速	恒压模式, 吹扫 Ultimate 接头为 4 psi
柱箱温控程序	70 °C, 保持 1 min 以 50 °C/min 升至 150 °C 以 6 °C/min 升至 200 °C 以 16 °C/min 升至 280 °C 在 280 °C 保持 5 min
载气	氦气
运行时间	20.9333 min, 再加 4 min 运行后反吹
传输线温度	280 °C
质谱条件	
采集模式	电子电离, 在 4 个时间段进行 SIM
溶剂延迟	3.2 min
增益因子	2.00
Extractor 离子源 温度	300 °C
四极杆温度	200 °C

表 3. 番茄提取物中农药检测的 LC/MS/MS 分析参数

农药	化学式	RT* (min)	标称质量	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂器电压 (eV)	碰撞能量 (V)
高灭磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ P ₅	3.6	183.18	184	142.9, 49.1	45	4, 20
吡虫啉	C ₉ H ₁₀ CN ₅ O ₂	6.7	255.05	256.1	209, 175.10	80	10, 10
甲奈威	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	9.9	201.079	202	145, 127	60	5, 30

*RT, 保留时间

表 4. 番茄提取物中农药检测的 GC/MS 分析参数

农药	化学式	RT (min)*	标称质量	目标离子 (m/z)	定量离子 1 (m/z)	定量离子 2 (m/z)
高灭磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ P ₅	3.922	136	94	95	96
百菌清	C ₈ H ₁₄ N ₂	7.556	265.9	266	264	268
甲奈威	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	8.577	201.079	144.1	115.1	116.1
马拉松	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	9.594	330.04	125	93	173
联苯菊酯	C ₂₃ H ₂₂ C ₁ F ₃ O ₂	14.558	422.88	181.2	165.1	166.1
I- 三氟氯氟菊酯	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	15.322	449.9	181	197	208
氯菊酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	15.918	391.29	165.1	181.2	166.1
氯氟菊酯	C ₂₂ H ₁₉ C ₁₂ NO ₃	16.526	416.3	163	181	165

*RT, 保留时间

统计分析

采用 Microsoft Excel 2010 确定样品研究的平均值和标准偏差及进行校准曲线的线性回归。使用安捷伦的增强版化学工作站 E.02.00.493 和适用于三重四极杆质谱的 Agilent MassHunter 定量软件 B.03.01 (B2065) 测定经 GC/MS 和 LC/MS/MS 分析的农药浓度。应用 Minitab 统计软件进行温度研究时, 先采用单因素方差分析法 (ANOVA) 进行统计学分析, 然后进行 Fisher 检验, 显著性设定为 P 值 < 0.05, 采用双因素 ANOVA 进行农药清洗处理研究, 显著性设定为 P 值 < 0.05。

分析参数

进行 LC/MS/MS 和 GC/MS 分析所用的采集参数如表 3 和表 4 所示。

结果与讨论

农药浸渍时间

为了使随后进行的对受农药污染番茄的清洗研究具有可重现性，我们对两种不同的在农药溶液中的浸渍时间（5 s 和 30 s）进行了评估。浸渍时间为 5 s 和 30 s，受污染的番茄表面的农药水平等同，水洗处理后农药减少的趋势一致，如图 1 中误差线所示。随后对番茄进行的所有清洗和超声实验均采用较短的浸渍时间（5 s）。此浸渍时间严格模拟了商用和家用农药的喷施时间。但是，在农药溶液中浸渍番茄使农药应用实现了一致性，而喷施则不同，它不能保证所有农药都可吸附到番茄的表面。此过程有助于提高结果的可重现性和准确性。

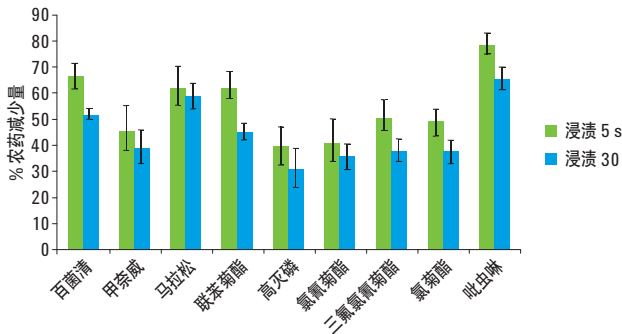


图 1. 在农药中浸渍 5 S 和 30 s 之后清洗，对所得的番茄的农药减少量百分数进行比较。所有柱状图表示 3 次试验的平均值 ± SD

清洗温度的影响

在家庭应用和商业应用中，水洗是减少农产品表面农药残留的普遍做法。一般而言，对于大部分农药，在 22 °C 水中清洗番茄的减少量与在 5 和 10 °C 水中清洗的减少量具有显著差异 ($P < 0.05$) (图 2)。而在 5 °C 水中清洗番茄的农药减少量与在 10 °C 水中清洗的农药减少量相似。因此，在室温 (22 °C，图 2) 下清洗番茄时农药降低程度达到最大。在更高温度下冲洗番茄，则会加速农药从番茄表面扩散。

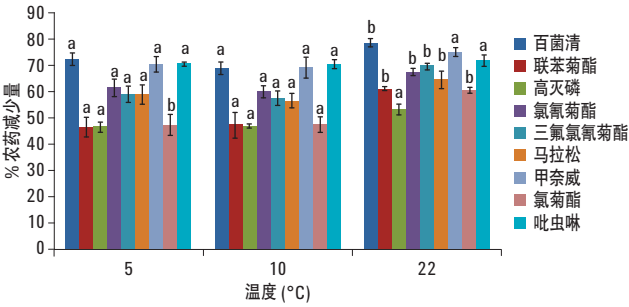


图 2. 对番茄在 5、10 和 22 °C 的水中清洗后的农药减少量百分数进行比较。所有柱状图表示 3 次试验的平均值 ± SD。柱线表示具有相同的农药残留但在不同温度下用不同字母标注，经单因素 ANOVA 分析，确定结果具有显著性差异 ($P < 0.05$)

清洗方案的影响

通过浸渍程序使数批番茄受农药污染，然后分别在 10 °C 的水、次氯酸钠 (80 mg/mL, pH 7)、过氧乙酸 (80 mg/mL) 和吐温 20 (0.1%) 中清洗。接着，增加超声操作以确定其对清除番茄表面农药的效果有无任何改进。

本研究表明超声效果取决于清洗处理方法及农药的种类 (图 3)。对经清洗处理所得的农药减少量进行双因素 ANOVA 分析。总体来说，使用不同清洗处理方法清洗番茄时，是否进行超声处理对农药减少量无统计上的显著差异 ($P > 0.05$) (图 3)。具体而言，

用次氯酸钠清洗时增加超声对氯菊酯、三氟氯菊酯和马拉硫磷的减少量无显著影响 ($P > 0.05$)。使用过氧乙酸清洗时，不管是否进行超声，所观察到的高灭磷和吡虫啉的结果相同 ($P > 0.05$) (图 3)。此外，仅用过氧乙酸或使用过氧乙酸和超声冲洗番茄，番茄上甲奈威和马拉硫磷的减少量在统计学上不显著 (图 3)。

仅有水洗在使用超声后农药减少量能显著性提高。例如，水洗并超声时，氯菊酯减少量较仅用水洗时有显著性差异 ($P < 0.05$) (图 3)。

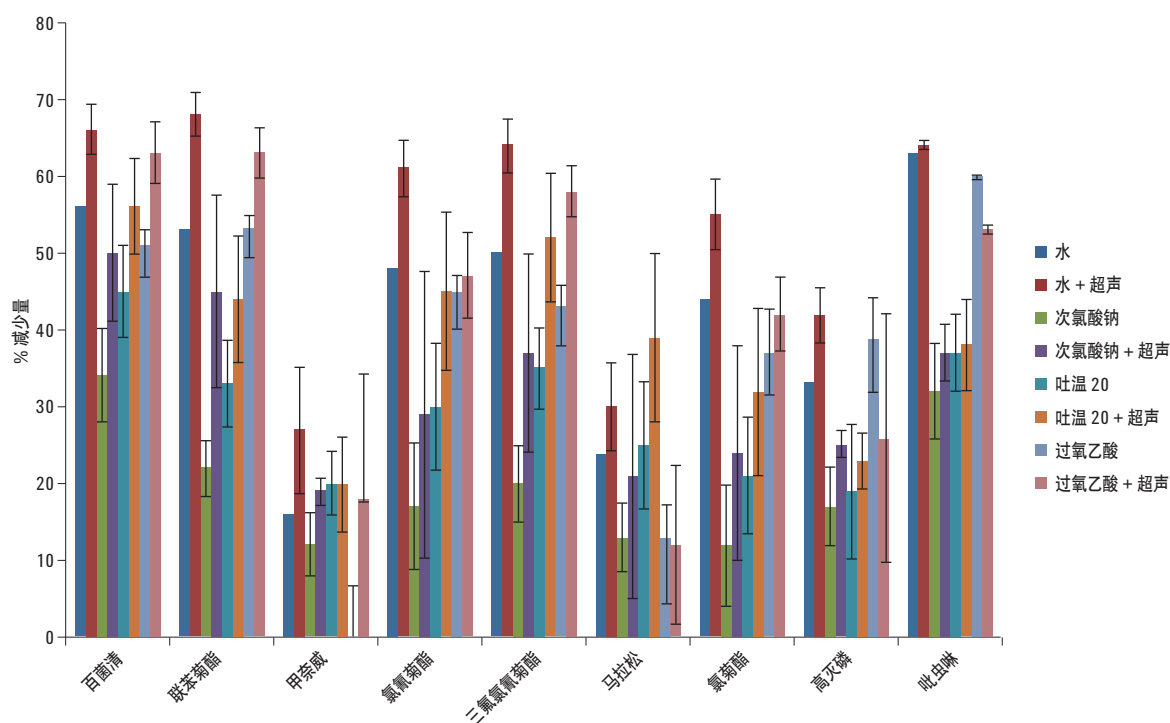


图 3. 清洗处理方法和超声对番茄中农药减少量的影响。所有柱状图表示 3 次试验的平均值 $\pm$ SD

商业化清洗的效果

在清洗之前，取由若干种农产品组成的每批 50 kg 的 3 份随机样品进行匀浆、萃取和农药分析。室温下，在水槽中将同批样品水洗 1 min，洗后重复取样、萃取和分析，结果显示农药减少量大约为最初测得的农产品农药水平的 40%-90%（表 5）。

表 5. 水洗对 IFSH 生物防护试验工厂的精选农产品中农药残留的影响

农产品	被测农药	清洗前		清洗后		% 农药减少量	SD*
		平均浓度†	SD	平均浓度†	SD*		
柿子椒	吡虫啉	0.087	0.016	0.025	0.003	71.20	3.05
	毒死蜱	0.077	0.018	0.044	0.001	43.14	2.14
红蛇果	噻菌灵	0.863	0.032	0.42	0.025	50.97	7.20
	二苯胺	1.67	0.18	0.19	0.06	88.80	3.52
富士苹果	啉霉胺	1.83	0.03	1.09	0.03	40.36	1.67
	噻菌灵	0.035	0.005	0.018	0.001	49.04	1.67
	二苯胺	0.380	0.04	0.2	0.02	46.90	9.80
桃	咯菌腈	0.90	0.09	0.25	0.019	71.63	2.13
橙子	抑霉唑	2.06	0.04	0.729	0.022	64.71	1.07
	噻菌灵	1.05	0.043	0.23	0.014	78.05	1.31
柠檬	抑霉唑	3.16	0.17	1.84	0.014	41.68	0.43

以一式三份进行实验

†百万分之一 (ppm)

*标准偏差

结论

在家庭应用和商业应用中，使用水和各种化学溶液清洗对降低农产品的农药残留非常必要。使用 LC/MS/MS 和 GC/MS 对清洗效果进行准确评估有助于优化商用和家用的清洗方法，以最大限度地降低农产品的农药暴露量。

参考文献

1. F. Gale and J. C. Buzby. "Imports from China and food safety issues. U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service, *Economic Information Bulletin* **52**, 1–37 (2009)
2. F. Al-Taher, Y. Chen, P. Wylie, J. Cappozzo. "Reduction of pesticide residues in tomatoes and other produce." *J. Food Prot.* **76**, 510-515 (2013)

了解更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站

www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014 年 4 月 18 日，中国印刷

5991-3879CHCN



Agilent Technologies