

果蔬中农药残留降解方法研究进展

于弘慧, 陈璧州, 马挺军, 李红卫*

(北京农学院食品科学与工程学院, 农产品有害微生物及农残安全检测与控制北京市重点实验室, 北京 100000)

摘 要: 随着食品安全问题日益受到重视, 果蔬中的农药残留已成为世界各国的研究热点。目前国内外有关果蔬中农药残留降解方法的研究报道很多, 本文全面综述了果蔬中农药残留降解的方法和技术, 主要从物理、化学和生物降解 3 个方面阐述。其中物理方法主要包括洗涤、加工和储藏等; 化学方法主要是指采用化学试剂、臭氧和光照等方法; 而生物方法是利用生物酶破坏农药的结构或者利用基因工程将生物体内能降解农药的酶基因转移到载体基因中, 从而降解农药。并对新降解技术如油茶素内酯降解法等进行了展望, 以期为进一步研究提供参考和借鉴。

关键词: 果蔬; 农药残留; 降解方法

Research progress of degradation methods of pesticide residues in fruits and vegetables

YU Hong-Hui, CHEN Bi-Zhou, MA Ting-Jun, LI Hong-Wei*

(Beijing Key Laboratory of Agricultural Product Detection and Control for Spoilage Organisms and Pesticides, Food Science and Engineering College, Beijing University of Agriculture, Beijing 100000, China)

ABSTRACT: With the increasingly attention of food safety, studies on the pesticide residues in fruits and vegetables have been extremely concerned by many researchers. At present, there were many reports on the degradation of pesticide residues in fruits and vegetables at home and abroad. This paper reviewed the current methods and technologies of pesticide degradation by physical, chemical and biological methods. The physical methods mainly included washing, processing and storage, the chemical methods referred to the use of chemical reagents, ozone and light, and the degradation of pesticide residues using biological methods was to destroy the structure of pesticide or transfer the gene which could degrade pesticide to the vector gene. In addition, a new kind of degradation technology-brassinolide degradation method was also forecasted, which could provides a reference for the further research.

KEY WORDS: fruits and vegetables; pesticide residues; degradation method

1 前 言

农药的使用在很大程度上控制了病虫对果蔬的危害,

提高了农作物的产量。然而, 据统计, 我国在耕地面积占全球 7%的同时, 农药用量占全球的 35%, 我国 23 个主要城市的蔬菜产品的农药残留监督检查结果显示, 农药残留量

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303075)

Fund: Supported by Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (201303075)

*通讯作者: 李红卫, 博士, 副教授, 主要研究方向为果蔬采后生理及贮藏技术。E-mail: yinpenxijiao@126.com

*Corresponding author: LI Hong-Wei, Ph.D, Associate Professor, Beijing Key Laboratory of Agricultural Product Detection and Control for Spoilage Organisms and Pesticides, Food Science and Engineering College, Beijing University of Agriculture, Beijing 100000, China. E-mail: yinpenxijiao@126.com

的合格率最高仅为 72.4%, 最低为 47.5%^[1,2]。农药的残留量不受消费者的控制, 当它的残留量高于最大残留限量(maximum residue limit, MRL)时, 会对人体健康造成不利影响。过量的残留农药摄入人体后, 可能会导致失明、癌症、肝脏和神经系统方面的疾病等^[3]。长期受此影响会导致生育率降低、婴儿死亡率升高和一些遗传性疾病的发生^[4], 因此采用科学的方法降解果蔬中残留的农药势在必行。国内外对此已进行了多方面的研究, 主要降解方法分为 3 大类: 物理、化学和生物方法, 本研究将从这 3 个方面进行综述。

2 物理方法

物理方法是目前去除农药残留的一种常用方法, 主要有洗涤、加工和储藏等, 是日常生活中最基本的去除农药残留的方法。

2.1 洗 涤

洗涤是日常生活中去除果蔬农药残留最普遍的做法, 其操作简单, 且部分农药可溶于水从而被洗掉。洗涤的溶剂主要有清水、盐水、酸性溶液、碱性溶液和洗涤剂, 不同洗涤溶剂对农药残留的去除效果不同。例如, 高效氯氟菊酯类农药用酸性溶剂处理效果最佳, 有机磷农药用碱性溶剂处理效果最佳, 而氯氟菊酯和百菌清用洗涤剂处理效果最佳^[5]。

2.1.1 清水洗涤

有研究报道, 用清水洗涤生菜和菠菜的百菌清去除率分别达 46.03%和 61.60%^[6]。冲洗和浸泡均对农药残留有不同程度的影响, 刘伟森等^[7]的研究发现, 延长浸泡时间后, 娃娃菜中的敌敌畏和乐果的残留量均先升高后降低, 且均在浸泡 10 min 时达到了最低值; 在浸泡 25 min 以后, 敌敌畏的残留量超过了初始值。因此, 对于敌敌畏, 并非浸泡时间越长越好。这是由于大部分果蔬表面都会有蜡质层, 而敌敌畏属于悬浮乳剂, 在水中的溶解性较差, 因此浸泡时间越长, 敌敌畏在果蔬表面吸附的越多。对于三唑酮等内吸性杀菌剂, 由于其较易溶于水, 因此清水浸泡不仅能有效去除作物表面的三唑酮残留, 也有利于被作物内吸的农药的溶解析出, 因此浸泡的时间越长, 溶解析出的农药越多^[8]。水洗的效果还与农药结构有关, 有研究^[9]表明, 喷洒在植物表面的颗粒状农药很容易通过水洗去除, 但对于草莓中克菌丹的残留没有很好的效果。清水洗涤对叶类蔬菜中维生素 C 的平均损失率在 15%左右^[10], 而大部分农药都是亲油性, 故其在水中的降解率很低。

2.1.2 盐水洗涤

张锐等^[10]利用农药残留快速检测仪检测用清水、盐水、碱水、洗涤剂和淘米水 5 种溶剂清洗的叶类蔬菜中的农药残留, 结果表明, 5%的盐水去除农药残留的效果最佳。另外, 去除效果也与盐水的浓度有关, 用 2%的盐水平

洗小白菜, 其毒死婢的去除效果要优于 1%和 4%的盐水^[11]。张亚琼等^[6]的研究表明, 用清水洗涤生菜, 其百菌清的去除率达 46.03%, 而用 2%的食盐水洗涤时的去除率达 61.21%, 维生素 C 的损失率仅为 8.35%。

2.1.3 酸碱溶液洗涤

大部分农药在水中的溶解度都很低, 如毒死婢在 20 °C 清水里的溶解度仅为 0.4 mg/L, 百菌清的溶解度为 0.6 mg/L。通过调节 pH, 使一些在中性条件下不易溶解, 而在酸性或碱性条件下不稳定的农药被水解、洗脱去除。马拉硫磷、乐果和敌敌畏等有机磷农药在碱性条件下的去除率达到了 75%左右^[12]。Zohair 等^[13]的研究表明, 在清水中浸泡 10 min 的土豆, 其甲基嘧啶磷和马拉硫磷的去除率仅为 11.6%~13.5%, 而在清水中添加 5%的醋酸溶液后, 其降解率达 50%左右。敌敌畏和乐果在碱性溶液中易被分解, 例如, 将娃娃菜浸泡于浓度为 10%的食用碱中, 其敌敌畏和乐果的去除率达 76.11%和 73.79%^[7]。极化的有机磷农药中的磷原子上带一个正电荷, 使其亲电性增加, 由于碱性溶液中含有亲核性的羟基离子, 因此易与有机磷农药结合, 进而使其降解, 其降解速度与磷原子的电负性大小以及有无共轭效应有关^[14]。

2.1.4 洗涤剂洗涤

市场上清洗蔬菜和瓜果的各种洗涤剂的主要成分是含有亲油成分和亲水成分的表面活性剂, 它们能够降低水的表面张力, 进而有效吸附农药, 降低果蔬中农药的残留量^[12]。不同品牌的洗涤剂对农药的处理效果差异较大, 刘伟森等^[7]分别对不同品牌的洗涤剂进行了检测, 发现斧牌洗涤剂的农药清除效果最好。谭燕琼等^[15]的研究表明, 斧牌洗涤剂能够清除 50%的甲胺磷农药残留。但由于洗涤剂也是化学试剂, 清洗不干净会造成果蔬的二次污染, 对人体造成更加严重的危害^[16]。

清水洗涤是日常生活中去除果蔬中农药残留最简易的一种方法, 但效果并不是十分理想, 建议可以用盐水、酸碱溶液或者洗涤剂来清洗, 然后再用清水冲洗, 实现农药残留的有效控制。

2.2 加 工

日常生活中的烹饪、去皮和储藏等都是去除农药残留的有效方法。

2.2.1 蒸、煮、炒、炸等

由于大部分农药为亲脂性, 因此它们在果蔬表面的蜡质层里很难被洗脱掉, 而一部分农药具有热不稳定性, 通过加热可以加快其分解速率, 但过度加热也会导致食品营养成分的损失。由于农药的理化性质, 如蒸汽压、热稳定性、沸点和水溶性等的不同, 烹饪对农药的去除效果也不同。有研究^[17]表明, 炒甘蓝中毒死婢的去除率达 86.6%, 高于双对氯苯基三氯乙烷(dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)的去除率; 炸土豆中有机磷的去除率达 53%, 高于有

机氯的去除率。这可能是由有机磷农药对热较不稳定所导致的^[9]。张洪等^[18]检测了菜豆中久效磷、马拉硫磷、敌敌畏、毒死蜱和对硫磷在不同加工过程后的残留量。结果表明,油炸后,菜豆的久效磷残留量未发生变化,而其它农药的降解率达37%~85%;炒制后,这些农药的降解率在7.6%~56.5%之间;蒸后的降解率达23%~63%;煮后的降解率达39%~86%。油炸对4种菊酯类农药降解的影响较大,而蒸对4种菊酯降解的影响较小^[19]。另外,农药残留的去除效果还与果蔬的结构有关,烹饪对含水量大的蔬菜影响较大。有研究^[20]表明,油炸甘蓝中毒死蜱的去除率达93.3%,而油炸大蒜中毒死蜱的去除率仅为5.13%;同样地,油炸土豆中毒死蜱的去除率达59.56%,而花椰菜油炸后中毒死蜱的去除率仅为12%。

2.2.2 去皮或去壳

由于一部分农药如杀虫剂和杀菌剂在果蔬表皮上的扩散渗透作用不强,致使其大部分都残留在外表皮上,因此通过去皮或去壳可以有效去除此类农药残留。有研究表明^[21],苹果去皮后,克菌丹的去除率为98%。农药本身的性质也影响其去除效果,由于有机氯和拟除虫菊酯类农药的亲脂性更好,容易吸附在果蔬表面的蜡质层中,故清洗不易将其去除,但去皮能够有效地去除。部分内吸性农药容易穿过果蔬表面,进入果蔬内部,故去皮不宜将其去除,因此去皮对非内吸性农药的去除效果更好,如敌敌畏。有研究表明,黄瓜去皮后对拟除虫菊酯类农药的去除率为100%,对敌敌畏的去除率为81%^[22],而对内吸性乐果的去除率仅为53.8%^[23]。

2.2.3 罐装

有研究表明,樱桃罐装后克菌丹的检测残留量为0%,由于异菌脲难溶于水,其熔点又高达130℃以上,故其残留量高达39.5%,除虫菊酯的残留量在51.11%~150.2%之间^[24]。冲洗后罐装的桃子中异菌脲的残留量从冲洗前的1.23 μg/g下降到0.61 μg/g^[25]。由于罐装需要高温灭菌,因此大部分农药在此阶段都会被降解,但也由于罐装需要高温,因此并不适用于所有果蔬,目前只有部分水果适用于罐装。

2.3 储藏

由于农药自身会发生降解,故储藏一段时间后,果蔬中农药的残留量均会有所下降,储藏的温度和时间等因素对农药的降解均有影响。随着储藏时间的延长,农药的残留量逐步降低,且温度越高,农药降解越快^[26]。低温储藏对鲜木耳中拟除虫菊酯类农药的去除效果不是很理想,仅为15%左右;干制后的木耳常温贮藏150 d后,拟除虫菊酯类农药的去除率在40%左右^[27]。但并不是储藏越久,农药残留去除越多。有研究表明,薯类在储藏28 d后,氯苯胺灵的残留量下降了15 μg/g左右,继续储藏85 d后,仅又下降了9 μg/g左右^[28]。储藏果蔬中农药残留的去除率也与

产品的性质有关。Uygun等^[29]的研究发现,硬质小麦储藏8个月对马拉硫磷、甲基毒死蜱和甲基嘧啶磷的残留没有显著影响,而研磨后的小麦在储藏一段时间后,溴氰菊酯的降解效果十分明显^[30]。马拉硫磷在玉米中降解的速率最快,在小麦中最慢^[31]。

罐装和储藏虽然也能够有效去除农药残留,但在日常生活中并不常见,去皮和烹饪则是去除农药残留最常用也是最有效的两种方法。

3 化学方法

化学方法去除农药残留主要是指采用化学试剂、臭氧和光照等方法。化学方法能够快速、有效地去除农药残留,是目前研究较多的一种方法。

3.1 化学试剂降解

3.1.1 次氯酸盐

次氯酸盐溶于水生成的次氯酸是一种强氧化剂^[32],可以有效清除农药残留。用300 mg/L的次氯酸钙溶液处理蔬菜20 min,对甲胺磷的降解效果最明显,且溶液的pH越小,去除效果越理想^[33]。用50 mg/L的次氯酸钙溶液处理金梨30 min,对敌敌畏、拉维因和氧乐果的降解率分别达到78%、67%和57%^[34]。刘振龙等^[35]的研究发现,用500 mg/L的次氯酸钠溶液在pH等于5的条件下,浸泡小白菜5 min,其毒死蜱的降解率可达70%。但也有报道指出,次氯酸盐可能会在果蔬表面生成一些有毒有害物质,从而造成果蔬的二次污染。

3.1.2 高铁酸钾

高铁酸钾也是一种强氧化剂,其氧化能力比次氯酸盐更强。用800 mg/L的高铁酸钾溶液处理15 min,可以使果蔬中敌敌畏的降解率达99.4%^[36]。有研究^[13]表明,在低浓度的氧化乐果中加入400 mg/L的高铁酸钾溶液可以使99%的氧化乐果降解,在弱碱性环境中的效果更加明显,且紫外线与高铁酸钾同时使用效果更佳。高铁酸钾处理对果蔬品质的影响很小,且不会造成果蔬的二次污染,是一种比较理想的处理方法。

3.1.3 过氧化氢

过氧化氢同样是一种强氧化剂,它不仅对去除农药残留具有一定的效果,还有保鲜杀菌的功效,其分解产物是无毒的水和氧气。研究发现,仅用5%的过氧化氢溶液处理土豆,其甲基嘧啶磷和丙溴磷的降解率均达到了100%^[37]。用8%的双氧水处理苹果20 min,对甲胺磷和马拉硫磷的降解效果十分明显^[38]。傅晓燕等^[39]的研究表明,双氧水对降解有机磷和拟除虫菊酯类农药效果显著,符合消解一级反应动力学方程,随反应浓度的升高和反应时间的延长,农药的降解率均升高。但由于此方法成本高、运输困难且过量过氧化氢对人身安全存在一定隐患,因此过氧化氢用于降解农药残留还需做进一步研究。

3.2 臭氧降解

臭氧分解能够释放出具有氧化能力的新生态氧,新生态氧穿过细胞壁进入生物体,改变有机农药的分子结构,从而起到降解作用^[40]。由于大部分农药均含有苯环或双键,而臭氧具有强氧化作用,可以使双键断裂、苯环打开,进而使农药被分解,其分解产物多为酸类、醇类或胺类等小分子化合物,且大多为水溶性物质^[41]。臭氧不仅可以降低农药残留率,还能对果蔬保鲜起到一定的作用,它可以抑制细胞呼吸强度,减少果蔬释放的乙烯。且臭氧分解产物为氧气,对环境和果蔬均不会造成污染,同时,臭氧处理对果蔬中Vc的影响很小^[42]。研究表明,用500 mg/h的臭氧处理5 min,对百菌清的降解率达77%^[43];用16 mg/L的臭氧水溶液处理30 min后,油麦菜的农药残留降解率超过90%^[44]。蒋红英^[45]的研究确定了臭氧去除农药残留的最佳工艺条件:介质温度为35℃,pH=7,臭氧流量为0.08 m³/h,处理时间为30 min,在上述条件下,敌敌畏、甲胺磷和氧化乐果等农药的平均去除率可达50%~60%。臭氧的处理效果也与农药的种类有关,例如,臭氧对有机磷农药的去除效果比氨基甲酸酯类农药的效果理想^[46]。有报道表明,臭氧和过氧化氢同时使用比单独使用过氧化氢对有机氯降解的效果更加明显^[47]。

3.3 光照

光照降解主要是依靠波长为253.7 nm的中波紫外线,紫外线照射可以使农药的双键断裂、苯环打开,从而破坏其结构,将其分解成小分子化合物。研究表明,用波长为253.7 nm的紫外线照射苹果5 min后,甲胺磷、敌敌畏和久效磷的降解率分别达到了66.10%、66.49%和52.40%^[48]。菠菜受日光照射10 min后,毒死婢的降解率达60.3%~93.9%,敌敌畏的降解率达90.7%~99.6%,光照对有机磷类农药的降解效果比对除虫菊酯类农药的效果好^[49]。且光照越强,降解率也越高^[50]。

臭氧降解农药残留是目前国内外研究比较多的一种方法,臭氧不仅能够降解农药残留,对果蔬的保鲜也有很好的效果,是今后发展的一大趋势。

4 生物方法

生物降解是指通过生物(包括各种微生物、植物和动物)的作用将大分子分解成小分子化合物,从而使农药降解。

4.1 微生物降解

微生物降解分为酶促降解和非酶促降解两种。酶促反应是指微生物所含的胞内酶或分泌的胞外酶直接作用于农药,使其降解,主要包括氧化反应、还原反应、基团转移、水解作用和酯化作用。非酶促反应是指微生物通过代谢改变农药外环境的离子浓度、物理性质或化学性质,从而促使农药降解^[51]。现已分离筛选出许多能够降解农药的微生物,

例如,假单胞菌可以降解马拉硫磷、敌敌畏和甲基对硫磷等农药^[52],其作用方式主要分为矿化作用、共代谢作用及种间协同代谢3种^[53]。丁海涛等^[54]筛选出一株可以降解拟除虫菊酯的芽孢杆菌,其对氰戊菊酯的降解率为53.8%,对溴氰菊酯的降解率为61.7%。将蔬菜浸泡在一定浓度的降解酶液中,农药残留的去除率达60.2%^[55]。

4.2 酶降解

微生物体内酶促反应的存在使其具有很强的催化作用,可以催化大分子降解为小分子,从而使不溶于水的农药溶于水,进而被去除。其优点是不会造成果蔬的二次污染、降解速度快且对人体无害。刘智等^[56]克隆得到一个甲基对硫磷水解酶的基因,还构建了有机磷农药降解菌,该菌对有机磷农药的降解效果十分明显,水解酶活性也提高了6倍。有研究者从菠萝、木瓜等水果中提取出可食用蛋白酶,其对甲胺磷、敌敌畏、氧化乐果和毒死婢的降解率都接近100%^[57]。

4.3 基因工程

此方法是利用基因重组技术,将具有高效降解农药功能的基因导入微生物或植物等载体的基因中,进而降解农药残留。Roe等^[58]从昆虫体内提取出了可降解农药的基因,其对有机磷和菊酯类农药的降解率达90%。目前已有研究将降解甲基对硫磷的基因导入能降解甲氰菊酯的细菌的染色体上,从而使原细菌具有降解两种农药的能力^[59]。

4.4 油茶素内酯法

1979年,美国农业科学家从油菜花中分离出一种新型的植物生长激素,命名为油茶素内酯。它可以提高植物体内解毒酶的活力,且可以促进解毒基因的表达,进而使果蔬免除农药的毒害。陶媛^[60]的研究表明,野生型油茶素内酯比其缺失突变体对农药的抵抗能力更强。喷洒油茶素内酯后的番茄对百菌清的抗性显著提高,其催化降解功能的基因增加了4%,这可能是由油茶素内酯引起的,它启动了新的基因来加速细胞内百菌清的降解代谢^[61]。但目前油茶素内酯只针对番茄进行了研究,其对叶类蔬菜是否具有广谱性还需要进一步研究。

生物降解农药残留的方法效果显著,是较为理想的降低农药残留的方法。

5 结束语

目前,用于处理果蔬采后农药残留最多的方法依旧是洗涤,但由于洗涤的去除效果并不是特别理想并且有一定的局限性,因此其他一些物理、化学和生物方法陆续被研究,这些方法有着各自的优缺点,如化学方法去除效果明显但容易造成果蔬的二次污染。因此应完善现有的方法,进一步了解其降解的途径,确保其处理安全性,更大程度地保存果蔬的品质,达到成本最低且效果最优的目的。

参考文献

- [1] 钱伯章. 我国农药产量跃居世界第一[J]. 农药研究与应用, 2008, (2): 18.
- Qian BZ, China's pesticide production is the NO.1 [J]. Agrochem Res Appl, 2008, (2): 18.
- [2] 贺红武. 有机磷农药产业的现状与发展趋势[J]. 世界农药, 2008, 30(6): 29-33.
- He HW. The current situation and trend of development of organophosphorus pesticide industry [J]. World Pest, 2008, 30(6): 29-33.
- [3] 雷国明. 农药残留的危害和降解[J]. 植物医生, 2007, 20(2): 51-52.
- Lei GM, The harm of pesticide residues and degradation [J]. Plant Doctor, 2007, 20(2): 51-52.
- [4] Garrido Frenich A, Martínez Vidal JL, Pastor-Montoro E, *et al.* High-throughput determination of pesticide residues in food commodities by use of ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 390(3): 947-959.
- [5] 陈振威, 罗贵文, 滕燕媚, 等. 不同清洗方法对樱桃番茄常用农药残留去除效果研究[J]. 安徽农业科学, 2015, (24): 227-229.
- Chen ZW, Luo GW, Teng YM, *et al.* The effect of different cleaning methods on remove residual pesticides commonly used test of cherry tomato [J]. Anhui Agric Sci, 2015, (24): 227-229.
- [6] 张亚琼, 罗金凤, 王磊, 等. 不同清洗剂对叶类蔬菜五种残留农药的洗涤效果研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(17): 110-114.
- Zhang YQ, Luo JF, Wang L, *et al.* Research of washing effect of five pesticide residues in vegetables by different detergents [J]. Food Ind Sci Technol, 2013, 34(17): 110-114.
- [7] 刘伟森, 朱珍, 张兴茂, 等. 清洗方法对蔬菜中有机磷农药残留去除效果的研究[J]. 现代食品科技, 2010, (12): 1395-1398.
- Liu WS, Zhu Z, Zhang XM, *et al.* Study on removing organophosphorus pesticide residues from vegetable with four rinsing method [J]. Mod Food Sci Technol, 2010, (12): 1395-1398.
- [8] 沈群超, 蒋开杰, 吴华新. 不同清洗方式对百菌清等3种杀菌剂残留的去除效果[J]. 现代农药, 2010, 9(03): 31-33.
- Shen QC, Jiang KJ, Wu HX. Study on removal rate of three fungicides by different washing methods [J]. Mod Agrochem, 2010, 9(03): 31-33.
- [9] Soliman KM. Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation [J]. Food Chem Toxicol, 2001, 39(8): 887-891.
- [10] 张锐, 张玉鑫, 白文. 不同洗涤处理对叶菜中农药残留去除效果比较[J]. 农业科技与装备, 2010, (05): 30-34.
- Zhang R, Zhang YX, Bai W. Comparison of different washing treatments to remove pesticide residues in leafy vegetables [J]. Agric Sci Technol Equip, 2010, (05): 30-34.
- [11] 刘振龙. 两种有机磷农药在小白菜中的残留动态及去除残留方法的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2007.
- Liu ZL. Residual dynamics of two organophosphorous pesticides on greengrocery and their removal using various methods [D]. Tai'an, Shandong Agricultural University, 2007.
- [12] 汪志威. 百菌清和毒死蜱在设施作物上的动态分布、迁移特征和果实中农药去除方法的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- Wang ZW. Dynamic distribution, movement in greenhouse plants and pesticide removal method in fruits of chlorothalonil and chlorpyrifos [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [13] A Zohair. Behaviour of some organophosphorus and organochlorine pesticides in potatoes during soaking in different solutions [J]. Food Chem Toxicol, 2001, 39(7): 751-755.
- [14] 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): 76-80.
- Han L, Hou YX, Wang JH, *et al.* The residues of four Organophosphorus pesticides on lettuce with Different washing methods [J]. Food Ferment Ind, 2011, 37(12): 76-80.
- [15] 谭燕琼, 李伟女. 清除蔬菜甲胺磷污染的方法研究[J]. 卫生研究, 1998, 27(1): 62-65.
- Tan YQ, Li WN. The method of reduce methamidophos on vegetables [J]. J Hyg Res, 1998, 27(1): 62-65.
- [16] 邓晓, 李勤奋. 产后果蔬农药残留降解技术研究[J]. 安徽农学通报, 2007, 13(18): 34-37.
- Deng X, Li QF. Overview on degradation techniques of pesticide residues on agro-fruit and agro-vegetable[J]. Anhui Agric Sci Bull, 2007, 13(18): 34-37.
- [17] Zhang Z, Liu XJ, Hong XY. Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage [J]. Food Control, 2007, 18(12): 1484-1487.
- [18] 张洪, 赵丽娟, 秦曙, 等. 残留的五种有机磷农药在菜豆烹饪过程中的降解[J]. 农药学报, 2007, 9(1): 71-75.
- Zhang H, Zhao LJ, Qin S, *et al.* Degradation of 5 organophosphate pesticides in French bean during cooking processes [J]. Chin J Pest Sci, 2007, 9(1): 71-75.
- [19] 张洪, 赵丽娟, 秦曙, 等. 4种菊酯类农药残留在菜豆烹饪过程中的消解[J]. 中国食品学报, 2008, 8(2): 152-155.
- Zhang H, Zhao LJ, Qin S, *et al.* Degradation of four pyrethroid pesticides in bean during cooking processes [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2008, 8(2): 152-155.
- [20] 陈志强, 徐志, 冯信平, 等. 加工过程对农药残留的影响研究进展[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(8): 32-36.
- Chen ZQ, Xu Z, Feng XP, *et al.* Progress in research of the effect of processing on pesticide residues [J]. Pest Sci Admin, 2013, 34(8): 32-36.
- [21] Rawn DFK, Quade SC, Sun WF, *et al.* Captan residue reduction in apples as a result of rinsing and peeling [J]. Food Chem, 2008, 109(4): 790-796.
- [22] Cengiz MF, Certel M. Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications [J]. Food Chem, 2006, 98(1): 127-135.
- [23] 陆文玉, 吴敬忠, 张霆, 等. 蔬菜餐前处理与农药残留关系的研究[J]. 上海农业学报, 2011, 27(1): 124-128.
- Lu WY, Wu JZ, Zhang T, *et al.* Study on the relationship of meal processing and pesticide residues on vegetable [J]. Acta Agric Shanghai, 2011, 27(1): 124-128.
- [24] Hasegawa Y, Tonogai Y, Nakamura Y, *et al.* Change of pesticide residues in cherries during storage and the process of canning with syrup after post-harvest application [J]. J Food Hyg Soc Jpn, 1991, 32(5): 427-433.
- [25] Lentza-Rizos C. Residues of iprodione in fresh and canned peaches after pre- and postharvest treatment [J]. Agric Food Chem, 1995, 43(5): 1357-1360.
- [26] 马学军. 几种农药在蔬菜上的降解规律及不同洗涤方法祛除残留效果的研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2006.

- Ma XJ. Study on the several kinds of pesticides residue degradation and different detergent ways remove effect on vegetable [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2006.
- [27] 吴延灿. 拟除虫菊酯杀虫剂在木耳中的残留及消解规律研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- Wu YC. Studies on residues and dissipation of pyrethroids in auricularia [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013.
- [28] Sakaliene O, Koskinen WC, Blazauskiene G, *et al.* Level and fate of chlorpropham in potatoes during storage and processing [J]. J Environ Sci Health B, 2009, 44(1): 1–6.
- [29] Uygun U, Senoz B, Ozturk S, *et al.* Degradation of organophosphorus pesticides in wheat during cookie processing [J]. Food Chem, 2009, 117(2): 261–264.
- [30] Balinova AM, Mladenova RI, Shtereva DD. Study on the effect of grain storage and processing on deltamethrin residues in post harvest treated wheat with regard to baby-food safety requirements [J]. Food Addit Contam, 2007, 24(8): 896–901.
- [31] 宫雨乔. 马拉硫磷和杀螟硫磷在储粮上的残留检测分析研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2010.
- Gong YQ. The studies on residue of malation and fenitrothion in stored grain [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2010.
- [32] 蔡忠林. 次氯酸盐消毒剂的特性及安全使用[J]. 化工安全与环境, 2010, (48): 14–15.
- Cai ZL. The characteristics of hypochlorite disinfectant and safe handing [J]. Chem Saf Environ, 2010, (48): 14–15.
- [33] 王琦, 张子德, 刘伟, 等. 次氯酸钙对蔬菜上甲胺磷农药残留降解的研究[J]. 食品工业科技, 2006, (7): 169–171.
- Wang Q, Zhang ZD, Liu W, *et al.* Study on the degradation of methamidophos pesticide residues by calcium hypochlorite on vegetables [J]. Sci Technol Food Ind, 2006, (7): 169–171.
- [34] 吕金海, 陈静. 物理方法和化学方法处理对金秋梨农药残留的影响[J]. 农业与技术, 2005, 25(5): 130–135.
- Lv JH, Chen J. The pesticide residues of physical methods and chemical methods to deal with Jin Qiuli [J]. Agric Technol, 2005, 25(5): 130–135.
- [35] 刘振龙. 两种有机磷农药在小白菜中的残留动态及去除残留方法的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2007.
- Liu ZL. Residual dynamics of two organophosphorous pesticides on greengrocery and their removal using various methods [D]. Tai'an, Shandong Agricultural University, 2007.
- [36] 李超辉, 熊勇华, 郭亮, 等. 纳米免疫磁珠富集猪肉中的盐酸克伦特罗[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 182–186.
- Li CH, Xiong YH, Guo L, *et al.* Enrichment of clenbuterol in pork using immunomagnetic nanobeads [J]. Food Sci, 2013, 34(14): 182–186.
- [37] 陈国猛. 紫外/高铁酸盐处理有机磷农药废水的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- Chen GM. Study on the treatment of organophosphorus pesticide wastewater by UV/Ferrate [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [38] 詹萍. 苹果中农药残留的测定及其降解方法的研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2006.
- Zhan P. Techniques of determination and degeradation of pesticide residues in apples [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2006.
- [39] 傅晓燕, 来连军, 朱炜, 等. 双氧水降解农药残留效果及对苦参有效成分的影响[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(20): 2098–2102.
- Fu XY, Lai LJ, Zhu W, *et al.* The effect of degradation of pesticide by hydrogen peroxide and the impact of the effective components of ku-shen [J]. China J Chin Mater Med, 2007, 32(20): 2098–2102.
- [40] 万阳芳, 李慧颖, 刘俊果, 等. 农产品中农药残留化学降解方法研究进展[J]. 河北工业科技, 2014, (2): 148–151.
- Wan YF, Li HY, Liu JG, *et al.* Review on the chemical degradation methods of pesticide residues in agricultural products [J]. Hebei J Ind Sci Technol, 2014, (2): 148–151.
- [41] 吴延灿. 拟除虫菊酯杀虫剂在木耳中的残留及消解规律研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- Wu YC. Studies on residues and dissipation of pyrethroids in auricularia[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013.
- [42] 余向阳, 陈峰, 徐敦明, 等. 臭氧对青菜中3种有机磷农药去除效果及Vc和类胡萝卜素含量的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, (11): 150–154.
- Yu XY, Chen F, Xu DM, *et al.* Removal of 3 organophosphate insecticide residues with ozone and its influence on the content of Vc and carotenoid in vegetables [J]. J Northwest Sci-Tech Univ Agric Forestry (Nat Sci Ed), 2005, (11): 150–154.
- [43] Chen JY, Lin YJ, Kuo WC. Pesticide residue removal from vegetables by ozonation [J]. J Food Eng, 2013, 114(3): 404–411.
- [44] 吕微, 纵伟, 刘鹏涛. 臭氧降解蔬菜残留有机磷农药的效果研究[J]. 食品科技, 2009, (12): 130–133.
- Lv W, Zong W, Liu PT. Study on degradation of organic phosphorus in vegetables by ozone [J]. Food Sci Technol, 2009, (12): 130–133.
- [45] 蒋红英. 蔬菜中农残的消除及其对品质的影响研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- Jiang HY. Study on degradation of pesticides residual and evaluation of the quality variation in vegetable [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [46] 王琼, 姜微波, 曹建康, 等. 臭氧溶解特性及对哈密瓜中农药残留降解的研究[J]. 中国农学通报, 2014, (25): 207–212.
- Wang Q, Jiang WB, Cao JK, *et al.* Ozone dissolution characteristics and removal effect of pesticide residues in cantaloupes by ozone water [J]. Chin Agric Sci Bull, 2014, (25): 207–212.
- [47] Glaze WH. Drinking water treatment with ozone [J]. Environ Sci Technol, 1987, 21(3): 224–230.
- [48] 刘新社, 潘自舒. 紫外线降解苹果中有机磷农药的效果研究[J]. 食品科技, 2009, (12): 101–104.
- Liu XS, Pan ZS. Study on the effect of ultraviolet disinfection technology on decrease in pesticide of pyrethroid [J]. Food Sci Technol, 2009, (12): 101–104.
- [49] 季静. 蔬菜中残留农药去除方法及对小鼠相关酶活性的影响研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- Ji J. The comparison among multiple removal methods to pesticide residues in vegetables and the affection on the activity of enzymes in mice [D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [50] 邹芳玉, 孙诗园, 孙德岭, 等. 人参中残留农药降解的研究[J]. 农业环境与发展, 2002, (4): 25–26.
- Zou FY, Sun SY, Sun DL, *et al.* Study on the degradation of pesticide residues on ginseng [J]. Agro-Environ Dev, 2002, (4): 25–26.
- [51] 刘建康, 花日茂. 微生物降解农药的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008,

- (24): 10663–10664.
- Liu JQ, Hua RM. Novel advances on pesticides degradation by microorganisms [J]. *Anhui Agric Sci*, 2008, (24): 10663–10664.
- [52] 宋艳波, 刘振宇. 果蔬农药残留降解及其新方法研究[J]. *农机化研究*, 2011, (08): 230–232.
- Song YB, Liu ZY. Studies on degrading pesticides of fruits and vegetables and new methods [J]. *J Agric Mech Res*, 2011, (08): 230–232.
- [53] 刘建利. 有机磷农药残留微生物降解的研究现状[J]. *广东农业科学*, 2010, (2): 107–110.
- Liu JL. Present situation and development of microbial degradation of organophosphorous pesticides residues in fruits its and vegetables [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2010, (2): 107–110.
- [54] 丁海涛, 李顺鹏, 沈标, 等. 拟除虫菊酯类农药残留降解菌的筛选及其生理特性研究[J]. *土壤学报*, 2003, (1): 123–129.
- Ding HT, Li SP, Shen B, *et al*. Isolation of pyrethroids degrading strain and its physiological characteristics [J]. *Acta Pedol Sin*, 2003, (1): 123–129.
- [55] 谢慧, 朱鲁生, 李文海, 等. 利用降解酶去除蔬菜表面农药毒死蜱残留[J]. *农业环境科学学报*, 2006, (5): 1245–1249.
- Xie H, Zhu LS, Li WH, *et al*. Removal of chlorpyrifos residue on the surface of vegetables using degrading enzyme [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2006, (5): 1245–1249.
- [56] 刘智, 洪青, 徐剑宏, 等. 甲基对硫磷水解酶基因的克隆与融合表达[J]. *遗传学报*, 2003, (11): 1020–1026.
- Liu Z, Hong Q, Xu JH, *et al*. Cloning, analysis and fusion expression of methyl parathion hydrolase [J]. *J Genet Genomics*, 2003, (11): 1020–1026.
- [57] 梁一博, 谭兴和, 胡望资, 等. 蔬菜中农药残留降解方法研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2015, (6): 135–138.
- Liang YB, Tan XH, Hu WZ, *et al*. Research progress of decomposing techniques of definition in fruits and vegetables [J]. *Food Res Dev*, 2015, (6): 135–138.
- [58] Roe RM, Hodgson E, Rose RL. Minimizing chronic exposure of humans and the environment [J]. *Pest Future*, 2008: 169.
- [59] Hong YF, Zhou J, Hong Q, *et al*. Characterization of fenpropathrin-degrading strain and construction of agenetically engineered microorganism for simultaneous degradation of methyl parathion and fenpropathrin [J]. *J Environ Manage*, 2010, 91(11): 2295–2300.
- [60] 陶媛. 表油菜素内酯提高西葫芦病毒病抗性的生理机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- Tao Y. Studies on physiological mechanisms of the improved resistance to CMV by epi-brassinosteroid in pumpkin [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [61] 汪季涛. 油菜素内酯调控番茄农药降解的生理与分子机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- Wang JT. Physiological and molecular mechanisms of brassinosteroids-regulated pesticide degradation in tomato [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

(责任编辑: 刘 丹)

作者简介



于弘慧, 硕士研究生, 主要研究方向为果蔬采后生理及贮藏技术。
E-mail: 243583372@qq.com



李红卫, 博士, 副教授, 主要研究方向为果蔬采后生理及贮藏技术。
E-mail: yinpenxijiao@126.com