

程金金, 吴世文, 陈小龙, 等. 桃脆片加工过程中 3 种农药残留动态[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(2): 517-524.  
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2021.02.030

## 桃脆片加工过程中 3 种农药残留动态

程金金, 吴世文, 陈小龙, 赵江涛, 王冬兰, 余向阳

(省部共建国家重点实验室培育基地——江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏 南京 210014)

**摘要:** 采用田间喷药和室内模拟加工方式, 研究变温压差膨化法和真空冷冻干燥法加工桃脆片过程中, 毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的残留动态, 为桃脆片膳食暴露风险评估以及加工过程中农药残留消减提供科学指导。结果表明: 去皮是去除桃果实中毒死蜱残留的关键步骤, 去除率高达 84.7%; 清洗和去皮是去除桃果实中多菌灵残留的关键步骤, 去除率分别为 48.8% 和 44.0%; 清洗、去皮和热烫对桃果实中残留的吡虫啉有较好的去除作用, 去除率分别为 21.0%、29.5% 和 32.5%。变温压差膨化处理的桃脆片中中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的加工因子分别为 0.12、0.06 和 0.92, 真空冷冻干燥处理的桃脆片中 3 种农药的加工因子分别为 0.06、0.14 和 2.26, 真空冷冻干燥法造成桃脆片中吡虫啉残留富集。膳食暴露风险评估结果表明, 变温压差膨化法和真空冷冻干燥法加工的桃脆片中中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的膳食暴露风险均处于可接受水平。

**关键词:** 桃; 脆片; 农药残留

**中图分类号:** S662.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4440(2021)02-0517-08

## Dynamics of three pesticide residues during the processing of peach crisps

CHENG Jin-jin, WU Shi-wen, CHEN Xiao-long, ZHAO Jiang-tao, WANG Dong-lan, YU Xiang-yang

(State Key Laboratory Cultivation Base Built by Province and Ministry-Jiangsu Key Laboratory for Food Quality and Safety, Nanjing 210014, China)

**Abstract:** Field spraying and indoor simulation processing methods were used to study the residual dynamics of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid during the processing of peach crisps by explosion puffing drying method and vacuum freeze drying method. The aim of this research was to provide scientific guidance for the risk assessment of dietary exposure in peach crisps and pesticide residue reduction during peach crisps processing. The results showed that peeling was the key step to remove chlorpyrifos residues in peach fruits, with a removal rate of 84.7%. Washing and peeling were the key steps to remove carbendazim residues in peach fruits, with removal rates of 48.8% and 44.0%, respectively. Washing, peeling and blanching all had good removal effects on imidacloprid residues in peach fruits, and the removal rates were 21.0%, 29.5% and 32.5%, respectively. By explosion puffing drying method, the processing factors of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid in peach crisps were 0.12, 0.06 and 0.92, respectively. By vacuum freeze drying method, the processing factors of three pesticides in peach crisps were 0.06, 0.14 and 2.26, respectively, which indicated that the vacuum freeze drying method caused imidacloprid residue enrichment in peach crisps. Evaluation results of dietary exposure risks showed that, under the explosion puffing drying method and vacuum freeze drying method, the dietary exposure risks of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid in the peach crisps were all acceptable.

**Key words:** peach; crisp; pesticide residues

收稿日期: 2020-07-30

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项基金项目(CARS-30-5-03)

作者简介: 程金金(1987-), 女, 江苏泗洪人, 博士, 副研究员, 主要从事农产品质量安全研究。(E-mail) jjcheng1206@163.com

通讯作者: 余向阳, (E-mail) yuxy@jaas.ac.cn

桃具有味美芳香, 营养丰富等诸多优点, 深受世界各国人民喜爱。2017 年, 中国桃的栽培面积和产量分别占世界总栽培面积、总产量的 51.17% 和

57.96%,居世界首位<sup>[1]</sup>。在桃生产过程中,疮痂病、褐腐病、桔小实蝇、梨小食心虫等病虫害的发生日益严重<sup>[2]</sup>。目前,桃病虫害的防治仍以化学药剂为主。截至 2019 年,共有 34 种农药登记在桃上使用,其中杀虫剂 12 种,杀菌剂 14 种<sup>[3]</sup>。农药的大量使用,易造成桃果实中农药残留超标<sup>[3]</sup>。调查结果表明,毒死蜱、多菌灵和吡虫啉等农药在桃果实中有较高的检出率,对桃果实及其加工产品的食用安全性具有潜在危害<sup>[4]</sup>。

桃是典型的呼吸跃变型果实,采收后快速成熟衰老,并伴随果实软化和风味劣变等<sup>[5]</sup>。同时,桃属于冷敏感型果实,冷藏保鲜期短,冷藏期易出现果实风味下降、病菌侵染等情况,严重影响桃果实品质和商品价值<sup>[5]</sup>。因此,对桃进行加工处理不仅可以延长其供应期,还可以丰富桃产品种类,延伸产业链,极大提高桃产品的附加值<sup>[6]</sup>。目前,世界范围内常见的桃加工产品有桃罐头、桃汁、桃干制品、糖制桃产品(桃脯)、桃酒、桃果酱等<sup>[7]</sup>。

在农产品加工过程中,清洗、去皮、烘干和浓缩等步骤均可能改变农药残留量<sup>[8-9]</sup>。通常在加工过程中农药通过挥发、分解或者代谢等作用,减少其在产品中的残留<sup>[10]</sup>。但一些加工过程可导致产品中农药残留增加,如干燥、浓缩和榨油等<sup>[11-12]</sup>。桃脆片是新型的营养健康休闲零食,生产上采用的加工方法主要有真空冷冻干燥法和变温压差膨化法<sup>[13]</sup>。有研究表明,在实验室模拟浸泡施药条件下,真空冷冻干燥法和变温压差膨化法均能降低桃加工产品中毒死蜱残留量,其原因是毒死蜱主要残留在桃皮表面,去皮步骤去除了大部分残留的毒死蜱<sup>[14]</sup>。然而,对于具有内吸性作用的农药,如多菌灵和吡虫啉,田间施用后可进入桃果肉中,关于脆片加工过程对其残留量影响的研究较少。

因此,本研究拟采用田间喷药和室内模拟加工方式,探究采用变温压差膨化法和真空冷冻干燥法加工桃脆片过程中,毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的残留动态,明确降低桃脆片中农药残留量的关键加工步骤,以期对桃脆片膳食暴露风险评估以及在加工过程中有效降低农药残留提供科学指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试桃

供试桃品种为金陵黄露,种植于江苏省农业科

学院溧水植物科学基地。

### 1.2 供试药物

供试药物主要有毒死蜱(45.0%乳剂,陶氏益农公司产品)、吡虫啉(10.0%可湿性粉剂,河北威远生物化工有限公司产品)、多菌灵(50.0%可湿性粉剂,镇江建苏农药化工有限公司产品)、吡虫啉标准品(含量 97.0%,Dr. Ehrenstorfer 公司产品)、毒死蜱标准品(含量 97.0%,Dr. Ehrenstorfer 公司产品)、多菌灵标准品(含量 98.6%,Dr. Ehrenstorfer 公司产品)。

### 1.3 仪器设备及试剂

仪器设备主要有:Agilent 1260 高效液相色谱仪(Agilent 公司产品)、Agilent 1290+6470 液相色谱质谱联用仪(Agilent 公司产品)、Agilent 7890B 气相色谱仪(Agilent 公司产品)、101A-2 型数显电热鼓风干燥箱(上海浦东荣丰科学仪器有限公司产品)、BLK-FD-0.5 真空冷冻干燥机(江苏博莱客冷冻科技发展有限公司产品)、QDPH-5 型加热式气流膨化设备(天津勤德新材料科技有限公司产品)、匀浆机(IKA 公司产品)。

本研究所用试剂主要有:乙腈(HPLC,Merck 公司产品)、N-丙基乙二胺(PSA,Agela Technologies 公司产品)、无水硫酸镁(A.R.,成都市科龙化工试剂厂产品)。无水硫酸镁在 550 ℃下烘烤 5 h,冷却待用。

### 1.4 田间试验设计

选取长势相当的桃树,于采收前 14 d 和 7 d 各施药 1 次。按照推荐施药剂量的 5 倍对桃树进行施药,以保证有足够的农药残留进行后续加工试验,施药量等信息见表 1。

表 1 3 种农药在桃树上的施用剂量

Table 1 Application dosages of three pesticides on peach trees

农药	制剂类型	推荐施药剂量	实际施药剂量
毒死蜱	45%乳剂	80 倍液	16 倍液
多菌灵	50%可湿性粉剂	20 倍液	4 倍液
吡虫啉	10%可湿性粉剂	160 倍液	32 倍液

2019 年 6 月 22 日试验桃果实达到八成熟时,对其进行采收。桃样品装入保鲜袋并置于泡沫箱中运至实验室,0~2 ℃冷藏,7 d 内开展加工试验。

### 1.5 桃脆片加工

变温压差膨化加工步骤:第一,清洗。随机选取 30 个桃果实,清水浸泡 30 min,然后流水冲洗 2

min,置于吸水纸上自然晾干;第二,去皮。去除桃皮和桃核,并将桃果肉切分为厚约1 cm的薄片;第三,热烫。将桃薄片放入沸水中热烫20 s;第四,预干燥。将热烫后的桃薄片放入70℃烘箱中,每30 min翻一次,热烘约2 h,使其含水量达到70%左右,然后将桃薄片放入4℃冰箱中12 h;第五,膨化干燥。将预干燥后的桃薄片放入加热式气流膨化设备中进行膨化干燥。

真空冷冻干燥加工步骤:第一,清洗。随机选取30个桃果实,清水浸泡30 min,然后流水冲洗2 min,置于吸水纸上自然晾干;第二,去皮。去除桃皮和桃核,并将桃果肉切分为厚约1 cm的薄片;第三,护色。将桃薄片浸泡在1%维生素C溶液中1 min;第四,冷冻干燥。将桃薄片放入真空冷冻干燥机中进行冷冻干燥。

### 1.6 桃果肉细胞中亚细胞成分分离

采用差速离心法<sup>[15]</sup>对桃果肉中3种农药的亚细胞分布进行检测。将新鲜桃果肉用液氮预冻,然后置于-80℃冰箱中保存。取冷冻样品置于试管中,加入含有50 mmol/L Tris-HCl (pH7.5)、250 mmol/L蔗糖、5 mmol/L抗坏血酸和1 mmol/L二硫苏糖醇的预冷缓冲液,果肉鲜质量:缓冲液体积=1:5,冰浴条件下用组织匀浆机进行匀浆。取匀浆液,4℃、300 g离心30 s,沉淀物为细胞壁;取上清液至10 ml离心管中,2 000 g离心45 min,沉淀物为细胞器,上清液为可溶性组分(细胞质基质和液泡)。

### 1.7 样品前处理

提取:将桃果肉和果皮用匀浆机研磨,桃脆片用植物粉碎机粉碎。称取研磨粉碎后的样品10.00 g(精确到0.01 g)或不同亚细胞组分于50 ml离心管中,加入20 ml色谱纯乙腈,高速振荡30 min后加入5 g氯化钠,快速涡旋30 s,5 000 r/min离心5 min,上清液待净化。

净化:将4 ml上清液转移到含有200.0 mg N-丙基乙二胺(PSA)、1.6 g无水硫酸镁的离心管中,涡旋1 min后5 000 r/min离心5 min,上清液过0.22 μm有机滤膜。

### 1.8 检测方法

毒死蜱的检测采用GC检测法。色谱柱为安捷伦6890毛细管柱(30.00 mm×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度280℃;柱温150℃,保持1 min,然后以15℃/min的速度升温至270℃,保持4 min,用电子

俘获检测器(ECD)进行测定,检测器温度为320℃;载气为高纯氮气,流速为1 ml/min,进样量1 μl,不分流进样。

吡虫啉和多菌灵的检测采用HPLC-MS检测法。HPLC检测条件见表2,MS条件:电喷雾电离正离子扫描(ESI+),毛细管电压4 000 V,干燥气为高纯氮气,雾化气温度300℃,雾化气流速10 L/min,雾化气压力0.276 MPa,定量离子对、定性离子对、碰撞能量等见表3。

表2 多菌灵和吡虫啉的液相色谱条件

Table 2 High performance liquid chromatography conditions of carbendazim and imidacloprid

色谱指标	色谱条件	
	吡虫啉	多菌灵
色谱柱	Agilent ZORBAX SB-C18 色谱柱 4.6 mm×250.0 mm, 5.0 μm	Agilent ZORBAX SB-C18 色谱柱 4.6 mm×250.0 mm, 5.0 μm
流动相(体积比)	乙腈:0.1%甲酸水=8:2	甲醇:0.1%甲酸水=9:1
进样量(μl)	10	10
柱温	室温	室温
流速(ml/min)	0.25	0.30
保留时间(min)	5	5

表3 多菌灵和吡虫啉的多反应监测条件

Table 3 Multiple reaction monitoring conditions for carbendazim and imidacloprid

农药	离子对 ( <i>m/z</i> )	裂解电压 (V)	碰撞能量 (V)
吡虫啉	256.1/209.0 *	90	10
	256.1/175.1 **		20
多菌灵	192.1/160.1 *	95	15
	192.1/132.1 **		35

\* 为定量离子对; \*\* 为定性离子对。

### 1.9 数据处理

加工因子可以直观反应加工对农药残留的影响,加工因子小于1,表明加工能去除农药残留;加工因子大于1,则表明加工导致农药残留富集。加工因子的计算公式如下:

加工因子=桃脆片中农药残留量/桃鲜果中农药残留量

农药去除率可以反映当前加工步骤对原材料中农药残留的去除程度,其值越大,表明当前步骤在整个加工过程中对原材料中农药残留去除的贡献越

大。步骤去除率可以反映当前加工步骤对农药残留量的影响,步骤去除率小于 0,表明当前加工步骤对农药残留有富集作用;步骤去除率大于 0,则说明当前步骤能够去除农药残留。农药去除率和步骤去除率的计算公式如下:

农药去除率=(加工步骤前农药残留量-加工步骤后农药残留量)/桃鲜果中农药残留量 $\times 100\%$

步骤去除率=(加工步骤前农药残留量-加工步骤后农药残留量)/加工步骤前农药残留量 $\times 100\%$

桃鲜果加工成脆片后,农药的膳食暴露风险通过农药的短期危害指数( $aHI$ )进行评估。农药的 $aHI$ 根据短期估计摄入量( $ESTI$ )和急性参考剂量( $ARfD$ )计算得出, $aHI$ 小于 100%,说明农药的膳食暴露风险是可接受的,若 $aHI$ 大于 100%,则说明农药的膳食暴露风险是不可接受的。相关计算公式<sup>[16]</sup>如下:

$$ESTI=HR \times F \times PF / b.w.$$

$$aHI=ESTI/ARfD \times 100\%$$

式中, $ESTI$  [mg/(kg·d)]为短期估计摄入量; $HR$ (mg/kg)为样品中农药最高残留量,即桃原料的农药残留量; $F$ 是桃产品的日均消费量,以市场上最大包装的 0.5 kg 薯片计算; $PF$ 是桃脆片中农药的加工因子; $b.w.$ 是成年人的体质量,按 60 kg 计算; $aHI$ 为农药的短期危害指数; $ARfD$ 为急性参考剂量。

表 4 3 种农药在桃中的残留分布

Table 4 Residues distribution of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid in peach

农药	残留量 (mg/kg)			占比 (%)	
	全果	果肉	果皮	果肉	果皮
毒死蜱	2.42 $\pm$ 0.56	0.07 $\pm$ 0.04	12.40 $\pm$ 3.12	2.40 $\pm$ 1.10	97.60 $\pm$ 14.20
多菌灵	26.10 $\pm$ 9.60	1.88 $\pm$ 0.76	98.30 $\pm$ 25.90	8.50 $\pm$ 3.20	91.50 $\pm$ 19.30
吡虫啉	0.41 $\pm$ 0.19	0.20 $\pm$ 0.06	1.33 $\pm$ 0.61	42.60 $\pm$ 9.50	57.40 $\pm$ 6.30

表 5 3 种农药基本性质及最大残留限量

Table 5 Basic properties and maximum pesticide residue levels of three pesticides

农药	正辛醇/水分配系数	溶解度 (mg/L)	最大残留限量 (mg/kg)
毒死蜱	4.70	1.4	1.0
多菌灵	1.51	8.0	2.0
吡虫啉	0.57	610.0	0.5

3 种农药残留在桃果肉细胞中的亚细胞分布结

试验数据采用 SPSS18.0 进行分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 3 种农药在桃果实中的残留分布

按推荐施药剂量的 5 倍,于采收前 14 d 和 7 d 各施药 1 次。采收后,毒死蜱、多菌灵和吡虫啉在桃果实中残留量分别为 2.42 mg/kg、26.10 mg/kg 和 0.41 mg/kg(表 4)。参照食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量(GB 2763-2019)<sup>[17]</sup>,毒死蜱和多菌灵的残留量分别高于标准规定的 1.00 mg/kg 和 2.00 mg/kg,而吡虫啉的残留量低于标准规定的 0.50 mg/kg(表 5)。3 种农药在桃果皮中的残留量均远高于其在果肉中的残留量,这可能与 3 种农药的性质和施药时期有关。本研究在桃迅速膨大期施药,施药前后桃果肉质量增大数倍,对果肉中农药残留具有较大的稀释作用。表 4 显示,97.60% 的毒死蜱、91.50% 的多菌灵和 57.40% 的吡虫啉残留于桃果皮中,与王亚等<sup>[18]</sup>的研究结果一致。其原因可能是,内吸性农药吡虫啉和多菌灵比非内吸性农药毒死蜱更容易渗透果皮进入果肉中<sup>[19]</sup>。此外,虽然多菌灵和吡虫啉均为内吸性农药,但多菌灵在果肉中的占比远低于吡虫啉,这可能是因为多菌灵具有更高的正辛醇/水分配系数和更低的溶解度(表 5),进而更易被固定在桃果皮中<sup>[20]</sup>。

果(图 1)显示,毒死蜱残留在桃果肉细胞壁、细胞器和可溶性组分中的占比分别为 45.7%、34.7% 和 19.5%,多菌灵残留在细胞壁、细胞器和可溶性组分中的占比分别为 5.9%、27.1% 和 66.9%,吡虫啉残留在细胞壁、细胞器和可溶性组分中的占比分别为 2.4%、5.2% 和 92.3%。说明,毒死蜱主要富集在细胞壁及细胞器上,而多菌灵和吡虫啉主要富集在细胞可溶性组分中,并且吡虫啉比多菌灵更容易在可溶性细胞组分中富集。其原因可能是,植物细胞壁



主要由多糖和蛋白质组成,具有羧基、羟基、氨基和醛基等基团<sup>[21]</sup>,易与脂溶性强的毒死蜱结合,而吡虫啉和多菌灵具有相对较强的水溶性,容易通过细胞壁进入细胞膜内,并与细胞内可溶性组分结合<sup>[20]</sup>。

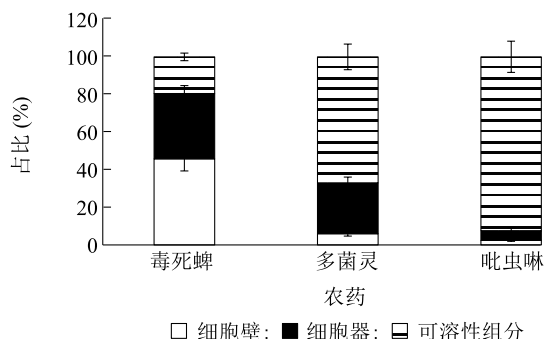


图1 毒死蜱、多菌灵和吡虫啉残留在桃果肉细胞中的亚细胞分布

Fig.1 Subcellular distribution of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid residues in peach pulp cells

## 2.2 桃脆片加工过程对3种农药的影响

在实验室条件下模拟变温压差膨化法和真空冷冻干燥法制备桃脆片,并对2种加工方式各步骤桃果实中农药残留量进行检测。桃脆片加工过程中3种农药的残留动态见图2。自来水浸泡清洗后,毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率分别为12.6%、48.8%和21.0%(图3),表明自来水浸泡清洗可以不同程度降低桃上3种农药的残留量。由于多菌灵和吡虫啉具有相对较强的水溶性,施药时采用的是可湿性粉剂,能在桃表面形成药物包裹膜,故更容易清洗去除。对清洗液中的农药含量进行检测,发现清洗液中含有一定浓度的毒死蜱、多菌灵和吡虫啉,表明在清洗过程中,分布于桃果皮表面的农药会向清洗液中转移。由此可见,清水清洗对桃上农药残留具有一定的去除能力。陈勇达等<sup>[22]</sup>发现,清水对梨上毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的去除率均可达到50.0%以上。王平<sup>[23]</sup>的研究结果表明,清水浸泡再冲洗对苹果和圣女果中残留的吡虫啉均有较好的去除效果,去除率可达31.0%~84.0%。有研究结果表明,洗洁精、食盐、食醋、小苏打等配置成的洗涤液或超声清洗方式对水果上残留的农药可能具有更好的去除效果<sup>[24]</sup>。因此,通过清洗进一步去除农药残留的方法有待深入研究。

大多数农药直接喷施于果蔬表面,去皮或修剪

外层是减少果蔬农药残留的有效方法<sup>[25-26]</sup>。本研究中,去皮处理对桃果实中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率分别为96.9%、85.9%和37.4%(图3)。这表明,去皮处理可以进一步减少桃果实上残留的农药,其中去皮处理对于毒死蜱的去除效果最为明显。吡虫啉和多菌灵具有较强的内吸性,容易渗透桃果实表皮进入果肉中,因此去皮只能去除部分吡虫啉和多菌灵,而毒死蜱不具有内吸性,主要分布于桃果皮表面,去皮对其具有较大的去除作用。尤娟等<sup>[27]</sup>也发现,去皮对水果中内吸性农药的去除率明显低于非内吸性农药。

热烫、预干燥和护色处理可以改善产品的颜色和风味,更好地进行后续干燥处理<sup>[28]</sup>。热烫对毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率分别为26.2%、80.2%和65.6%,护色对毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率分别为8.2%、30.4%和27.0%(图3),这可能与农药在水中的溶解度有关,吡虫啉和多菌灵的溶解度高于毒死蜱,因而更易向热烫水中转移。此外,热烫可以增加果肉细胞的通透性<sup>[27]</sup>,在细胞可溶性组分中分布比例高的吡虫啉和多菌灵透过细胞膜向热烫水中迁移的量更大。对热烫、护色处理的废液进行检测,发现桃果肉中3种残留农药在热烫和护色处理过程中均会向水中转移,从而进一步减少桃果实中3种农药残留。有研究结果表明,热烫温度越高,时间越长,农药的去除率越高<sup>[29]</sup>。本研究采用沸水热烫20 s,进一步去除农药残留,可以考虑在不影响营养品质的前提下适当延长热烫时间。此外,工业化生产过程中需要关注清洗、热烫、护色处理废液的后续处理问题,以避免环境污染问题。在预干燥过程中,毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率分别为-47.8%、-4.5%和-87.6%(图3),表明预干燥过程会引起桃果实中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉富集,其主要原因是桃果肉中水分挥发引起的浓缩效应。此外,在预干燥过程中,毒死蜱和吡虫啉的步骤去除率低于多菌灵,表明预干燥过程中多菌灵除了发生浓缩效应外,还产生了较大的消减作用,这可能与多菌灵在酸碱条件下不稳定的性质有关<sup>[30]</sup>,持续长时间热处理会促进多菌灵与桃果肉中酸性物质发生反应。

在桃脆片干燥过程中,膨化干燥对毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率分别为-269.0%、-320.0%和-187.0%,而冷冻干燥对毒死蜱、多菌灵和吡虫啉

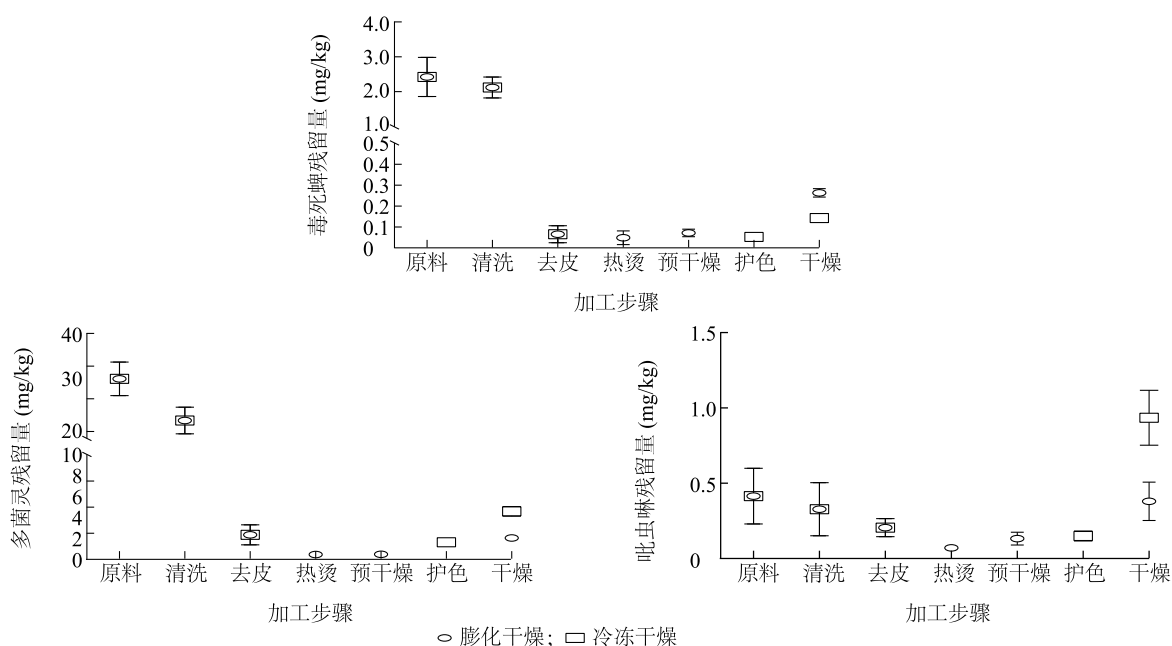


图2 桃脆片加工过程中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉在桃果实中的残留动态

Fig.2 Residual dynamics of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid in peach fruits during peach crisps processing

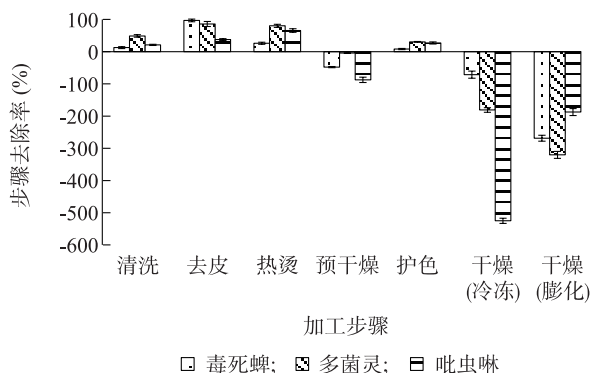


图3 桃脆片加工过程中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的步骤去除率

Fig.3 Step removal rates of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid during peach crisps processing

的步骤去除率分别为-71.3%、-181.0%和-525.0% (图3)。这表明,变温压差膨化和真空冷冻干燥均可通过水分散失浓缩作用导致桃果肉中3种农药残留量增加。对干燥处理前后桃果肉中农药的干质量含量进行比较(图4),发现干燥处理前桃果肉中3种农药干质量含量均高于干燥处理后。这表明,变温压差膨化和真空冷冻干燥处理均可以消减3种农药在桃果肉中的干质量含量。因此,干燥处理对3种农药具有浓缩富集和消减去除的双重作用。其中,变温压差膨化干燥过程中,吡虫啉干质量含量的消减率明显高于多菌灵和毒死蜱,这可能与变温压差膨化过程中温

度和压力的剧烈变化有关<sup>[31]</sup>。Amvrazi 等<sup>[32]</sup>的研究结果表明,高温会导致农药发生降解、聚合等反应,蒸汽压高、正辛醇/水分配系数低的农药易在加热过程中消减。本研究中,吡虫啉具有相对较低的正辛醇/水分配系数,更容易在高温高压过程中消减。真空冷冻干燥对3种农药均有明显的消减作用。真空冷冻干燥过程中农药的消减主要与其溶解度有关,溶解度大的农药,在冷冻干燥过程最后才能被析出,因此其消减率较低<sup>[33]</sup>。本研究中,吡虫啉的溶解度最大,因而其在冷冻干燥过程中的消减率最小。

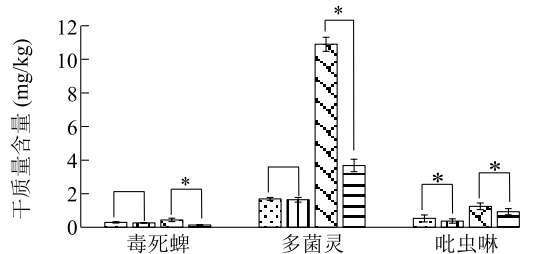


图4 变温压差膨化和真空冷冻干燥前后桃果肉中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉干质量含量

Fig.4 Dry weight content of chlorpyrifos, carbendazim and imidacloprid in peach fruits before and after explosion puffing drying and vacuum freeze drying methods

2.3 桃脆片加工过程中 3 种农药的加工因子及去除率

表 6 显示,采用变温压差膨化法和真空冷冻干燥法加工时,桃脆片中毒死蜱和多菌灵的加工因子均小于 1,表明变温压差膨化法和真空冷冻干燥法可以降低桃脆片中毒死蜱和多菌灵的残留量。采用真空冷冻干燥法加工时,桃脆片中吡虫啉的加工因子大于 1.00,采用变温压差膨化法加工时,桃脆片中吡虫啉的加工因子小于 1.00,表明真空冷冻干燥可造成桃脆片中吡虫啉残留的富集。卢海博<sup>[34]</sup>的研究结果表明,真空冷冻干燥导致苹果脆片中 6 种内吸性新烟碱类农药残留量增加。因此,对于内吸性强的农药,应谨慎使用真空冷冻干燥法,以免造成加工风险。由桃脆片加工过程中 3 种农药的去除率(表 7)可知,去皮是降低桃脆片中毒死蜱残留的关键步骤,清洗和去皮是降低桃脆片中多菌灵残留的关键步骤,而清洗、去皮和热烫是降低桃脆片中吡虫啉残留的关键步骤。

表 6 桃脆片中 3 种农药的加工因子

Table 6 Processing factors of three pesticides in peach crisps

加工方式	加工因子		
	毒死蜱	多菌灵	吡虫啉
变温压差膨化	0.12	0.06	0.92
真空冷冻干燥	0.06	0.14	2.26

表 8 桃脆片中 3 种农药膳食暴露风险

Table 8 Dietary exposure risk of three pesticides during peach crisps processing

农药	急性参考剂量 [mg/(kg·d)]	短期估计摄入量[ mg/(kg·d) ]		短期危害指数(%)	
		变温压差膨化法	真空冷冻干燥法	变温压差膨化法	真空冷冻干燥法
毒死蜱	0.1	0.002	0.001	2.42	1.21
多菌灵	0.1(孕妇)/ 0.5(一般人群)	0.013	0.030	13.1(孕妇)/ 2.61(一般人群)	30.45(孕妇)/ 6.09(一般人群)
吡虫啉	0.4	0.003	0.008	0.79	1.95

3 结 论

本研究探索了桃脆片加工过程中毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的残留动态,研究结果表明,97.60%的毒死蜱、91.50%的多菌灵和 57.40%的吡虫啉分布于桃果皮中,桃果肉中毒死蜱主要富集在细胞壁及细胞器上,而多菌灵和吡虫啉主要富集在可溶性组分中。清洗和去皮处理均可大幅降低桃果实中 3 种农药残留。清洗对毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的去除率分别为 12.60%、48.80% 和 21.00%,去皮对 3 种

表 7 桃脆片加工过程中 3 种农药的去除率

Table 7 Removal rate of three pesticide residues during the processing of peach crisps

加工步骤	去除率(%)		
	毒死蜱	多菌灵	吡虫啉
清洗	12.60	48.80	21.00
去皮	84.70	44.00	29.50
热烫	0.71	5.77	32.50
护色	0.54	2.19	13.40
预干燥	-0.95	-0.06	-14.90
变温压差膨化干燥	-7.92	-4.78	-59.80
真空冷冻干燥	-3.74	-9.09	-189.00

2.4 桃脆片膳食暴露评估

表 8 显示,桃脆片中 3 种农药的 aHI 均远小于 100%,表明桃加工为脆片后 3 种目标农药均不会对一般人群造成不可接受的膳食暴露风险,可安全食用。值得注意的是,本研究采用的桃原料中,毒死蜱和多菌灵的残留量超过了食品中农药最大残留限量标准,但经过清洗、去皮等步骤加工为桃脆片后,其膳食暴露风险均为可接受水平。

农药的去除率分别为 84.70%、44.00% 和 29.50%。由于 3 种农药的性质不同以及在果肉亚细胞中的分布不同,热烫对毒死蜱、多菌灵和吡虫啉的去除率分别为 0.71%、5.77% 和 32.50%,护色对 3 种农药的去除率分别为 0.54%、2.19% 和 13.40%。预干燥和干燥过程对桃果肉中农药残留具有双重作用:一方面,桃果肉水分含量降低,产生浓缩作用造成农药含量升高;另一方面,预干燥和干燥过程中压力和温度发生剧烈变化,会对农药产生消减作用。变温压差膨化法和真空冷冻干燥法生产的桃脆片中毒死蜱和

多菌灵的加工因子均小于 1。对于吡虫啉,其在真空冷冻干燥法下的加工因子大于 1,而在变温压差膨化法下的加工因子小于 1,表明真空冷冻干燥法可造成桃脆片中吡虫啉残留富集。膳食暴露风险评估结果表明,本研究供试桃果实加工为桃脆片后,3 种农药对一般人群均不会造成不可接受的膳食暴露风险。

## 参考文献:

- [1] 毕金峰,吕健,刘璇,等. 国内外桃加工科技与产业现状及展望[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(5): 7-15.
- [2] 姜全. 当前我国桃产业发展面临的重大问题和对策措施[J]. 中国果业信息, 2017, 34(1): 5-6, 10.
- [3] 李海飞,聂继云,徐国锋,等. 桃中农药残留分析及膳食暴露评估研究[J]. 分析测试学报, 2019, 38(9): 1066-1072.
- [4] LI Z X, NIE J Y, YAN Z, et al. A monitoring survey and dietary risk assessment for pesticide residues on peaches in China [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 97: 152-162.
- [5] 刘晨霞,乔勇进,王 晓,等. 桃果采后生理与贮藏保鲜技术研究进展[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(17): 18-23.
- [6] 赵玉华. 桃加工产品简介[J]. 河北果树, 2019(4): 53-54.
- [7] 吕健,毕金峰,赵晓燕,等. 国内外桃加工技术研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 268-271.
- [8] 卢海博,魏 东,高宝嘉. 六种新烟碱类杀虫剂残留在苹果实验室模拟加工中的变化[J]. 农药学报, 2020, 22(1): 131-137.
- [9] 瞿翠兰,吕岱竹,李建国. 果蔬贮藏加工过程中农药残留的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(11): 11-14.
- [10] 李凯龙,郭利桃,项 伟,等. 鲜切生菜加工过程对 5 种农药残留的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(24): 231-236.
- [11] ZHAO L, GE J, LIU F, et al. Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans [J]. Food Chemistry, 2014, 150: 182-186.
- [12] 赵柳微. 干制和发酵过程对枣中农药残留的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [13] 刘春菊,王海鸥,刘春泉,等. 循环脉冲提高气流膨化干燥黄桃效率[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(3): 680-685.
- [14] 吴世文,程金金,赵江涛,等. 脆片加工过程对桃中毒死蜱残留的影响[J]. 现代农业科技, 2019(22): 180-182, 184.
- [15] ZHAO Y, WU J, SHANG D, et al. Subcellular distribution and chemical forms of cadmium in the edible seaweed, *Porphyra yezoensis* [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 48-54.
- [16] LIU Y, SHEN D, LI S, et al. Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China [J]. Chemosphere, 2016, 144: 645-651.
- [17] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763-2019[S]. 北京: 中国农业出版社, 2019: 29, 75, 78.
- [18] 王 亚,申志慧,刘腾飞,等. 九种常用农药在桃树生长后期使用的安全性[J]. 农药学报, 2020, 22(4): 617-626.
- [19] YANG T X, ZHAO B, HOU R Y, et al. Evaluation of the penetration of multiple classes of pesticides in fresh produce using surface-enhanced Raman scattering mapping [J]. Journal of Food Science, 2016, 81(11): 2891-2901.
- [20] WANG W F, WAN Q, LI Y X, et al. Uptake, translocation and subcellular distribution of pesticides in Chinese cabbage (*Brassica rapa* var. *chinensis*) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 183: 109488.
- [21] LIN Q, YANG X, HUANG X, et al. Subcellular distribution and uptake mechanism of di-*n*-butyl phthalate in roots of pumpkin (*Cucurbita moschata*) seedlings [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(1): 329-337.
- [22] 陈勇达,张少军. 梨果套袋及常用清洗方式对农药残留去除效果研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 6944-6949.
- [23] 王 平. 水果和稻米中残留农药的家庭去除方式研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2015.
- [24] 过尘杰. 不同清洗方式对水果农残的影响[J]. 科技资讯, 2019, 17(33): 186-187.
- [25] KWON H, KIM T K, HONG S M, et al. Effect of household processing on pesticide residues in field-sprayed tomatoes [J]. Food Science and Biotechnology, 2015, 24(1): 1-6.
- [26] PENG W, ZHAO L, LIU F, et al. Effect of paste processing on residue levels of imidacloprid, pyraclostrobin, azoxystrobin and fipronil in winter jujube [J]. Food Additives & Contaminants, 2014, 31(9): 1562-1567.
- [27] 尤 娟,郭宏斌,曾绍东,等. 加工方式对芒果干制过程中保鲜类农药残留量的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(12): 2420-2426.
- [28] DENG L Z, MUJUMDAR A S, ZHANG Q, et al. Chemical and physical pretreatments of fruits and vegetables: Effects on drying characteristics and quality attributes-a comprehensive review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2019, 59(9): 1408-1432.
- [29] 李小龙,周小虎. 加工过程对食品中农药残留的影响[J]. 食品安全导刊, 2016(9): 62-63.
- [30] 欧阳全兴,傅 红,郑俊超,等. 双孢菇加工工艺中多菌灵等 3 种农药残留的控制[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 306-311.
- [31] 贾亭亭,牛广财,朱 丹,等. 变温压差膨化干燥技术研究进展[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(4): 58-62.
- [32] AMVRAZI E. Fate of pesticide residues on raw agricultural crops after postharvest storage and food processing to edible portions [M]. London: Intech Open Access Publisher, 2011: 575-589.
- [33] 袁玉伟,王 静,林 桓,等. 冷冻干燥和热风烘干对菠菜中农药残留的影响[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(4): 99-103.
- [34] 卢海博. 新烟碱类农药的残留降解及在苹果加工过程中的迁移转化规律研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2019.

(责任编辑:王 妮)