

# 果蔬农药残留降解方法研究进展

杨生权, 马芳

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 山西省水利水电勘测设计院, 山西太原 030024)

**摘要** 针对当今农药污染严重的水果蔬菜, 介绍了农药残留去除的物理、化学、生物方法, 阐明了物理方法经济实用, 臭氧氧化法和微生物降解法去除果蔬农药残留是将来的发展方向, 建议应该从根本上降低果蔬农药残留水平。

**关键词** 果蔬; 农药残留; 污染

中图分类号 S481+.8 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)06-02506-03

## Methods of Decomposing Pesticide Residues from Vegetable and Fruit

YANG Sheng quan et al (College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716)

**Abstract** The removal method of pesticide residues from vegetable and fruit badly contaminated with the physical, chemical and biological technique was described. It is clarified that the physical methods was economic and practicable, and the ozonic oxidation and microbial decomposition was the orientation to removal of pesticide residues, and it was suggested that the level-reducing of pesticide residues in vegetable and fruit radically was key point in the article.

**Key words** Fruit; Vegetable; Pesticide residues; Pollution

化学农药因其药效强、见效快、性质稳定、易贮运、价格低等优点, 目前仍是防治农作物病虫害的有效措施。我国年农药用量按有效成分统计接近30万t, 其中主要是有机磷、有机氯、氨基甲酸酯类、除虫菊酯类等杀虫剂, 占70%以上, 全世界每年生产的农药产量为250万t, 杀虫剂占30%左右。可见, 我国杀虫剂产量超过世界产量的1/4, 农业生产离不开农药<sup>[1]</sup>。但是, 如此巨大数量的农药以及不科学地使用农药势必造成对环境和食品的严重污染。随着生活水平的提高, 人们的健康意识逐渐加强, 对食品质量安全也越来越关注, 尤其是果蔬中的农药残留问题。针对现已遭受农残污染的果蔬, 如何最大限度地减少其中的农残量, 降低对人体的危害成为近年来的研究热点。

### 1 果蔬农残降解的方法

**1.1 物理方法** 物理方法通常是利用农药的理化性质, 如水溶性、光不稳定性和热不稳定性等原理除去农药残留。一般的物理处理方法有浸泡清洗法、去皮(根)、日光照射法、贮藏法、吸附法。

**1.1.1 浸泡清洗法。**目前研究的浸泡清洗主要有清水浸泡冲洗、洗涤剂清洗、碱水清洗、热水浸泡清洗、淘米水或豆腐泔水清洗, 这些处理方法均可在一定程度上去除果蔬表面残留的某些农药。

Smith等报道, 自来水冲洗莴苣30s, 冲洗菠菜1.0min可分别除去88%和92%的马拉硫磷。Hwang等研究表明, 水洗对苹果表面残留的代森锰锌的洗去率为48%, 去皮处理为100%。Farrow等比较了洗涤剂和自来水冲洗芹菜对DDT的去除率, 分别为73%和48%。宗荣芬等<sup>[2]</sup>比较了自制的椰子油洗涤剂、自来水、1%食用碱、1%食用盐浸泡青菜对甲胺磷和乐果的去除率, 结果, 椰子油衍生物蔬果洗涤剂的去除率较为理想, 达88%、69%, 其他市售厨房洗涤剂浸泡法为50%~68%; 1%食用盐浸泡的去除率为69%, 方便实用; 1%食用碱浸泡的去除率为60%; 自来水浸泡处理的效果较差, 去除率仅为46%。热不稳定的杀虫剂会随温度升高而加快分解,

降低毒性, 对难处理的果蔬农药残留, 可通过热水处理。如受氨基甲酸酯类杀虫剂污染的果蔬水洗后用沸水焯2min, 立即捞出, 再水洗1~2次, 最高农药消除率为83%<sup>[3]</sup>。碱性环境下, 甲胺磷、辛硫磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷等有机磷杀虫剂迅速分解, 毒性降低, 因此碱水、碱性淘米水或豆腐泔水浸泡也可去除果蔬中的农药残留。一般用1%~2%的碱水溶液浸泡5~15min, 然后用清水冲洗3~5次, 或在淘米水、豆腐泔水中浸泡10~20min, 再用清水洗净。李鹏坤等<sup>[4]</sup>研究了食用碱、洗洁精、洗洁精加食用碱水溶液和自来水浸泡处理对桃中甲基对硫磷、毒死蜱的去除率, 食用碱水溶液对农残的去除率比其他处理效果明显, 可达34%~57%, 该法经济实用。许多研究表明, 仅用水洗或单一的清洗方法对农药的去除效果不太理想, 常常是多种方法组合使用。王长方等<sup>[5]</sup>报道了水温25℃, pH值9, 通臭氧时间30min, 浸泡30min的组合处理是一种有效可取地去除甘蓝中氯氰菊酯的方法, 而且不影响甘蓝的营养状况。

**1.1.2 去皮(根)。**果蔬表面的农药残留量相对较多, 水果去皮、蔬菜去根是最简单的去除农残的方法。带皮的果蔬如苹果、梨、桃、黄瓜、番茄、南瓜、马铃薯、萝卜等去皮可减少低渗透性农药残留量, 韭菜根部残留农药较多可以去根。Sidi-man<sup>[6]</sup>用六氯苯林丹、pp-DDT、乐果、马拉硫磷、甲基磷处理马铃薯后, 去皮可减少农残的75%、73%、71%、71%、71%。Abou<sup>[7]</sup>检测番茄中农药残留发现, 除果肉中有少量六氯苯林丹外, 大部分农药均集中在果皮上, 因此去皮可除去81%~89%的农残。

**1.1.3 日光照射法。**日光的多光谱效应会使蔬菜中部分残留农药分解破坏, 蔬菜在阳光下照射5min, 有机氯、有机汞农药的残留量会减少56%<sup>[8]</sup>。

**1.1.4 贮藏法。**农药在存放过程中随着时间的延长能缓慢地分解, 所以易于保存的蔬菜瓜果存放一段时间后, 可减少农药残留量。贮藏的条件、农药自身的稳定性是贮藏过程中农药残留降低的主要因素。

**1.1.5 吸附法。**吸附分离最早仅用于吸湿干燥、脱臭、脱色、饮用水净化。经验表明, 吸附技术也可用于去除农药残留。已有报道用活性炭和XAD16型树脂吸附浓缩苹果汁中的甲

**作者简介** 杨生权(1980-), 男, 山西长治人, 硕士研究生, 研究方向: 植物营养学。

收稿日期 2007-11-23

胺磷<sup>[9]</sup>,但是对果蔬原料中农残吸附的研究还不多。

物理方法去除果蔬农残简单易行,不同农药的理化性质不同,在不同果蔬上的农药残留水平也不同,仅用水洗不够。用沸水焯洗去除农药残留可能产生一些致癌物质。洗涤剂清洗果蔬可能会使某些农药毒性增加12~20倍,去皮只对一些水果和果菜类蔬菜有效,对内吸性强的农药不起作用。不耐贮藏的果蔬不宜用贮藏法,日光照射不能降解对光稳定的农药。近年来利用化学方法处理果蔬农药残留的研究正逐渐兴起。

**1.2 化学方法** 化学方法实质上就是利用臭氧、双氧水、次氯酸盐强氧化剂或自由基的强氧化作用将农药分子的双键断开,苯环开环,破坏其分子结构,生成相应的酸、醇、胺或其氧化物等。相应地,化学降解方法有次氯酸盐降解、臭氧降解、光催化降解、双氧水降解等。

**1.2.1 次氯酸盐氧化法。**次氯酸盐已广泛应用在食品工业中,次氯酸盐加入水中能产生次氯酸,次氯酸在低pH值时有较强的氧化有机物的能力,因此可用于果蔬表面农药残留处理。过氧乙酸、二氧化氯也在果蔬农药残留处理中得到应用。但有报道指出,次氯酸盐处理农药残留可能会导致生成一些粘在果蔬表面的有毒或致癌的有机氯化物,易造成二次污染。

**1.2.2 臭氧氧化法。**臭氧的氧化电位是2.07 V,仅次于氟,列第2位,臭氧的作用机制是通过分解放出新生态氧,新生态氧具有强氧化能力,可以穿过细胞壁进入生物体而起作用,果蔬表面的农药经臭氧处理后被分解成易溶于水的有机小分子,用水冲洗就可除去,而臭氧本身则分解成氧气,不会造成二次污染。杨学昌等<sup>[10]</sup>在国内率先研究了臭氧降解农药残留的技术,并开发研制了高压沿面放电臭氧发生器,用臭氧处理番茄、白菜、黄瓜、扁豆等果蔬上的百菌清、氧乐果、敌百虫、杀灭菊酯和敌敌畏,处理后的农药残留量均达到国际允许标准。章维华等<sup>[11]</sup>用臭氧处理大白菜,时间愈长,其中的农药愈易降解,处理30 min后,久效磷、甲基对硫磷、乐果及灭多威的降解率均超过50%。臭氧对不同种类的农药,其降解效果有较大差异,王多加等<sup>[12]</sup>分析了臭氧水浸泡小白菜对有机磷(甲胺磷、敌敌畏)、氨基甲酸酯类(灭多威)、拟除虫菊酯类(氯氰菊酯)杀虫剂的降解顺序为有机磷类>拟除虫菊酯类>氨基甲酸酯类,30 min后蔬菜中甲胺磷、敌敌畏、氯氰菊酯的分解率分别为84%、72%和65%,臭氧对灭多威的降解作用不显著,去除率为57%。现在已上市的果蔬清洗机实际上就是臭氧机,其原理就是将清洗机产生的臭氧通入浸泡了果蔬的水中,让其反应一段时间以达到降解农残的目的。余向阳等<sup>[13]</sup>报道了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液浸泡青菜,并持续通臭氧处理30 min,敌敌畏、乐果和毒死蜱的去除率分别为79%、63%和66%;臭氧水处理对青菜中Vc含量基本没有影响,但明显降低了类胡萝卜素含量。臭氧具有消毒、除臭、杀菌、防霉、保鲜等多种功效,已作为一种食品添加剂应用于食品工业,今后臭氧氧化降低果蔬农残的应用将会更加广泛。

**1.2.3 光催化降解法。**目前利用半导体粉末TiO<sub>2</sub>作为光催化剂降解有机磷农药的研究认为,光催化降解有机磷农药是

在光催化剂表面由羟基自由基和超氧离子作用的结果,当近紫外光照射到TiO<sub>2</sub>表面时,表面将产生电子-空穴对,吸附在光催化剂表面的O<sub>2</sub>俘获电子形成超氧离子,进而形成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;空穴氧化吸附在TiO<sub>2</sub>表面的OH或H<sub>2</sub>O形成·OH,·OH的氧化能力较强,将有机磷农药氧化成CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等。目前光催化降解所用催化剂有TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、FeO等<sup>[14]</sup>。其中TiO<sub>2</sub>因其活性高、稳定性好、对人体无害而成为最受欢迎的一种催化剂。已发现在TiO<sub>2</sub>中掺入贵金属可提高光催化活性,TiO<sub>2</sub>纳米材料对有机农药光降解的催化作用有较显著的效果。

**1.2.4 双氧水降解法。**利用活性氧的强氧化作用,使农药降解,而本身降解产物为O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,对环境无害,是“清洁”的农药降解剂。蔡静<sup>[15]</sup>以甲胺磷为研究对象,用双氧水外理浓缩果汁时,添加8%双氧水,处理5 min,使甲胺磷完全降解,在榨汁前用双氧水处理水果表面也可达到同样的效果。

**1.3 生物方法** 用微生物或酶学方法降解农药残留的方法是近几年研究的热点,其中对细菌的研究较为深入,其次是真菌。目前,采用微生物或酶学法消除农药残留的主要研究对象是有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂。

**1.3.1 微生物降解。**自然界中具有降解农药的微生物降解菌有细菌、真菌、放线菌、藻类等,其中细菌因适应性强、易诱发突变菌株而占重要地位。经富集培养、分离筛选等技术已发现许多能降解农药的微生物<sup>[16-18]</sup>(表1)。华南农业大学李顺鹏及他的课题组已经分离、提纯了500多种降解不同化学农药的细菌,并建立了国际上第1条高效降解菌剂生产线,年生产能力2000 t。该降解菌剂对土壤中有机磷、氮、菊酯等主要农药的去除率均在80%以上,对甲胺磷的去除率超过95%。微生物的降解途径主要有酶促作用和非酶促作用。酶促作用是微生物降解的主要形式,即微生物降解酶对进入体内的化合物进行一系列的生理生化反应,最终将农药完全降解或分解成小分子量的无毒或毒性较小的化合物的过程;非酶促作用是指微生物活动使环境pH发生变化,产生辅因子或化学物质而参与农药的转化,主要包括氧化、还原、脱卤、脱烃、酰胺及酯的水解、环裂解、拮合等方式。通常农药的微生物降解并不是以单一方式进行的,而是在多种不同酶作用下以不同的方式进行。用喷施复合光合细菌微生物制剂可有效降解食用菌上毒性较强的虫螨克2号、顺式氯氰菊酯杀虫剂<sup>[19]</sup>。目前的应用性研究主要是用固定化微生物、固定化细胞、生物整合技术处理农药生产废水、土壤和环境中的农药残留,在果蔬农残去除方面尚未有应用。

**1.3.2 酶法降解。**微生物降解菌之所以能降解农药是因为微生物体内产生的具有强催化作用的生物催化剂——酶作用的结果。研究表明,一些酶比产菌体自身更能忍受异常的环境条件,因而通过固定化酶技术使农药降解酶固定化而制成固定化降解酶会更方便地应用于降解农药残留。近年来,已有研究利用基因工程技术,采取基因诱变方法提高特定菌株降解农药的能力,建立高效降解微生物和微生物酶的基因库。如南京农业大学刘智等<sup>[20]</sup>通过鸟枪法克隆到一个约为25000个碱基对的甲基对硫磷水解酶基因,并将其转化至大肠杆菌中,还构建了能降解有机氯、有机磷和同时降解3种

以上有机磷农药的降解菌各1株,能同时高效降解甲基对硫磷和呋丹农药的工程菌1株,在实验室条件下降解性能显著,酶活性提高6倍,获得既有农药降解能力又有生物防治功能的工程菌株。

微生物具有适应性强、代谢快等优点,用降解农药残留的微生物工程菌株可高效消除农残,而且分解产物无二次污染。如果能将实验室研究的农药降解菌大规模高活性地应用于大田作物,果蔬中农药残留水平就可以大大降低。

## 2 解决果蔬农残的措施

从物理、化学、生物方面降解果蔬农残量,固然是减少农药残留的重要手段,但要从根本上去除农残还得从源头着手,建议采取以下综合措施解决农药残留问题。

(1) 从根本上减少农药的使用,开发新型的高效、低毒、低残留、无污染的“绿色”生物农药,采取农业防治和生物综

合治理的绿色植保技术防治农业病害。

(2) 合理使用农药,严格禁止生产和使用高毒高残留农药,提倡使用无公害农产品的限用农药,严格控制农药的施用浓度、施用量、剂型、次数和施用方法,遵守农药的安全间隔期的管理规定,确保果蔬食用的安全。

(3) 建立无公害水果蔬菜质量安全标准与认证体系和“从农田到餐桌”的农业质量标准监控程序,建立和完善果蔬生产和销售过程中的农残监测网络。

(4) 加大农药残留监控的宣传力度,加强行政、事业管理机构对农残的监管,强化法制管理。贯彻执行《农药管理条例》、《农药合理使用准则》、《食品中农药残留限量》等有关法律法规,加强对违反有关法律法规行为的处罚,防止农药残留超标。

表1 可降解不同农药的微生物菌属

Table 1 The microorganism bacterium genus of capable of reducing and dissolving different pesticide

微生物	降解的农药
黄杆菌	对硫磷、杀螟松、二农、甲基对硫磷、甲胺磷、马拉硫磷、2,4 D
假单胞菌属	2,4 D、茅草枯、敌稗、七抓、灭草隆、毒芳定、扑草净、西马津、敌百虫、甲单脘、西维因、马拉硫磷、毒杀酚、对硫磷、甲拌磷、敌敌畏、甲基对硫磷
节杆菌属	甲基对硫磷、杀螟松、对硫磷、马拉硫磷
芽孢杆菌属	茅草枯、狄氏剂、苯硫磷、甲基1605、灭草隆、莠去定、杀螟松、DDT、MMD、甲基对硫磷、毒杀酚、异狄氏剂
曲霉属	莠去津、草乃敌、利谷隆、西马津、2,4 D、西草净、敌百虫、扑草净、乐果、甲胺磷、马拉硫磷、对硫磷、狄氏剂、DDT、异狄氏剂
白腐菌属	DDT、七氯、林丹、六六六、毒杀芬、氯丹
节细菌属	DDT、马拉硫磷、2,4 D、异狄氏剂、呋丹
青霉属	灭幼脉、敌百虫、地虫磷、对硫磷、西维因、莠去津、狄氏剂、DDT
地衣杆菌属	甲胺磷、敌敌畏、对硫磷

## 参考文献

- [1] 夏运生,何江华,万洪富.广东省农产品污染状况分析[J].生态环境,2004,13(1):109-111.
- [2] 宗荣芬,梅建新,刘文卫.去除蔬果中农药残留的方法研究[J].职业与健康,2004,20(10):8-9.
- [3] 潘怡文.去除果蔬农药四法[J].健康人生,2005(5):8.
- [4] 李鹏坤,李巧枝,刘芳,等.桃中残留有机磷农药去除方法研究[J].农药科学与管理,2004,25(6):16-20.
- [5] 王长方,陈峰,魏辉.甘蓝中高效氯氰菊酯残留去除方法的研究[J].农业环境科学学报,2005,24(5):1018-1021.
- [6] SCIMANK M.Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation[J].Food Chem Toxicol,2001,39(8):887-891.
- [7] ABOU ARAB A A K.Behavior of pesticides in potatoes during commercial and home preparation[J].Food Chem,1999,65:509-514.
- [8] 本刊编辑部.你知道怎样去除蔬菜上的残留农药吗?[J].中国自然医学杂志,2001,3(2):45.
- [9] 陈芳,曾令琴,葛毅强,等.浓缩苹果汁中农药残留去除方法的研究现状及展望[J].食品与发酵工业,2005,31(9):66-68.
- [10] 杨学昌,王真,高宣德,等.蔬菜水果农药残留处理的新方法[J].清华大学学报,1997,37(9):13-15.
- [11] 章维华,陈道文,杨红.用臭氧降解蔬菜中的残留农药[J].北京农业大学学报,2003,26(3):123-125.
- [12] 王多加,胡祥娜,禹绍周,等.臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的研究[J].现代科学仪器,2003(6):47-49.
- [13] 余向阳,陈峰,徐敦明.臭氧对青菜中3种有机磷农药去除效果及对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,2005,33(11):150-153.
- [14] 胡季帆,陆宏良,隋振贵,等.纳TiO<sub>2</sub>对农药的降解[J].稀有金属材料与工程,2003,32(4):280-282.
- [15] 蔡静.浓缩果汁中甲胺磷农药残留规律及去除方法研究[D].西安:西北农林科技大学,1999.
- [16] 刘淑娟,肖军.农药残留的微生物降解技术[J].泰山学院学报,2004,26(6):98-100.
- [17] 周斌,方萍,张亚雷.有机磷农药生物降解技术研究进展[J].化工环保,2005,25(5):353-356.
- [18] 张韩杰,闫艳春.农药残留及微生物在农药降解中的应用与展望[J].湖北植保,2004(1):31-34.
- [19] 杨绍斌,牛志涛,夏舒叶,等.复合光合细菌对食用菌农药残留降解的研究[J].食用菌,2005(3):29-30.
- [20] 刘智,洪青,徐剑宏,等.甲基对硫磷水解酶基因的克隆[J].遗传学报,2003,30(11):1020-1026.