

不同清洗方法对平菇中三种农药残留去除效果分析

李莹 王雅涵 王秀丽 王一宁
北京市延庆区农产品质量安全中心
DOI:10.12238/as.v8i4.2939

[摘要] 本研究探讨了四种常见清洗方法(清水冲洗、2%盐水浸泡、2%小苏打水浸泡、0.2%果蔬清洗剂浸泡)对平菇中腐霉利、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯三种农药残留的去除效果。采用QuEChERS结合气相色谱-质谱联用(GC-MS/MS)方法检测农药残留量,并计算去除率。结果表明,对腐霉利来说,果蔬清洗剂效果最佳(82.50%),盐水次之(81.47%),对高效氯氟氰菊酯的去除效果,盐水略优(60.16%),对溴氰菊酯而言,盐水效果最佳(63.44%)。四种方式对平菇中的农药残留均有去除效果,总体看来,盐水对三种农药的综合去除效果最好,因此在日常食用平菇前建议使用盐水浸泡清洗。

[关键词] 平菇; 农药残留; 清洗方法; QuEChERS; GC-MS/MS; 食品安全

中图分类号: S646.1+2 **文献标识码:** A

Analysis of the removal Effects of Three Pesticide Residues in *Pleurotus ostreatus* by Different Cleaning Methods

Ying Li Yahan Wang Xiuli Wang Yining Wang
Yanqing District Agricultural Product Quality and Safety Center

[Abstract] This study explored the removal effects of four common cleaning methods (rinsing with clean water, soaking in 2% salt water, soaking in 2% baking soda water, and soaking in 0.2% fruit and vegetable cleaning agent) on the residues of three pesticides, namely, propionate, cyfluthrin, and deltamethrin, in *Pleurotus ostreatus*. The pesticide residue was detected by the QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/MS) method, and the removal rate was calculated. The results show that for propafinyl, the fruit and vegetable cleaner has the best effect (82.50%), followed by salt water (81.47%). For the removal effect of highly efficient cyfluthrin, salt water is slightly better (60.16%), and for deltamethrin, salt water has the best effect (63.44%). All four methods have the effect of removing pesticide residues in oyster mushrooms. Generally speaking, salt water has the best comprehensive removal effect on the three pesticides. Therefore, it is recommended to soak and clean oyster mushrooms in salt water before daily consumption.

[Key words] *Pleurotus ostreatus*; Pesticide residues; Cleaning methods; QuEChERS; GC-MS/MS; Food Safety

食用菌是指子实体硕大、可供食用的大型真菌,通称为蘑菇。平菇作为常见的食用菌之一,有比较高的营养价值和药用价值,它除富含糖类、蛋白质、脂肪等一般营养成分外,还含多种生物活性成分,且赖氨酸种类齐全,矿物质含量十分丰富。^[1]常吃平菇可以增强机体免疫力,具有一定的抗病毒、降血糖、降血压、抗辐射、抗衰老等功效,对预防癌症也有一定的好处。^[2-3]作为典型的生态循环农业,我国食用菌产业呈全面快速增长态势,据统计,我国食用菌年产量占世界食用菌产量的75%,已成为世界上第一食用菌生产大国。^[4]平菇的生长周期短,且对环境要求不高,其产量和市场需求都呈现出显著的增长趋势。平菇栽培中最重要的一类害虫是菇蝇,菇蝇数量大、分布广,使平菇减产

甚至造成绝收,平菇发菌期还常见软腐病、黄菇病等,为减少这一类病虫害,农户常使用农药进行化学防治。^[5]农药的合理使用固然会对病虫害减少有积极作用从而促进蘑菇高质量生长,增加产量。但滥用农药的情况也时有发生,这对土壤环境有害的同时也会损害消费者的健康,为了去除平菇中的农药残留,清洗是食用平菇前的常用处理方式。因此,研究不同的清洗方式对食用菌中残留的农药的去除效果,可使消费者在享受平菇的美味的同时,降低农药残留对身体的危害。本研究选取平菇生产过程中常见的三种农药作为研究对象,采用QuEChERS结合气相色谱串联质谱检测方法,测定其中农药残留量,对比日常四种清洗方法对平菇中农药残留的去除效果,从而确定去除效果最强的清洗

方法,为家庭食用平菇清洗效果提供数据支持,也为入口食品清洁提供安全指导。^[6]

1 材料与方法

1.1 材料

平菇采购于本地农贸市场,腐霉利、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯农药成品购于农用品网店,食盐、果蔬清洗剂、小苏打购于本地超市。

1.2 主要仪器

GCMS-TQ8040 NX三重四级杆型气相色谱质谱联用仪,配SH-Rxi-5Si1 MS色谱柱,日本岛津公司;SiO-8512QuEChERS自动样品制备系统,北京本立科技有限公司;UW420S百分之一电子天平,日本岛津公司;Blixer®3D商用台式切割搅拌机,法国Robot公司;N-EVAP™-111氮吹仪,美国Organomation Associates, Inc.

1.3 主要试剂

提取剂(5.5g无水MgSO₄+1.5gNaCl+1.0g柠檬酸钠+0.50g柠檬酸氢二钠)净化剂(500mg无水MgSO₄+125mgPSA+5粒ZrO₂),购自北京本立科技有限公司,腐霉利、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯标准品,购自岛津(上海)全球实验室耗材有限公司。

1.4 方法

1.4.1 对样品模拟喷药

将市售的三种农药兑水稀释,按农药说明书所要求的比例配制农药稀释液,均匀喷洒在1000g平菇样品上,取出后置于阴凉处自然晾干24h,作为待处理样品。

1.4.2 样品清洗

方法A清水冲洗。取待处理的平菇样品200g,置于自来水中使样品各部分均能接触水流,翻转搓洗后置于阴凉处自然晾干,待前处理。

方法B溶液浸泡后冲洗。取三份待处理平菇样品200g,分别置于2.0%盐水溶液、2.0%小苏打水溶液、0.2%果蔬清洗剂水溶液中浸泡10min,取出用清水冲洗晾干,待前处理。^[7-10]

1.4.3 样品前处理

将待测定的样品用切割搅拌机全部打碎,称取10.00g样品(精确至0.01g)于QuEChERS整合管外管中,加入4mL一级水、10mL乙腈、陶瓷振子一袋,再加入提取剂,将内含净化剂、带有0.22 μm微孔滤膜的内管插入外管中,将整合管放入自动样品制备系统主机中,机器自动按顺序进行28min的标准程序,包含两轮振荡(400s, 1000rpm)离心(300s, 4000rpm),获得仅含农残的提取液,吸取2mL提取液待测定。^[11-13]

1.4.4 仪器检测条件

色谱条件: 色谱柱5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25 μm)。升温程序: 50℃保持1min,然后以25℃/min程序升温至125℃,再以10℃/min升温至300℃,保持15min。

质谱条件: 多反应监测模式(MRM),载气为氦气,纯度: 99.999%,流速为1.0mL/min。

离子源温度200℃,接口温度250℃,溶剂延迟时间1.5min,其他质谱条件见表1。

表1 质谱参数

化合物	保留时间(min)	定量离子对(m/z)	定性离子对(m/z)	碰撞电压(V)
腐霉利	14.523	96.00/67.10	96.00/53.10	10, 15
溴氰菊酯-1	21.943	252.90/93.00	250.70/172.00	15, 5
溴氰菊酯-2	22.158	252.90/93.00	250.70/172.00	15, 5
高效氯氟氰菊酯-1	18.627	197.00/141.00	197.00/161.00	10, 5
高效氯氟氰菊酯-2	18.808	197.00/141.00	197.00/161.00	10, 5

*表格中定量离子对及定性离子对的碰撞电压以“,”隔开

1.5 数据处理

蘑菇中农药的清洗效果以农药去除率表示,采用wps表格计算,样品中农药去除率按公式(1)计算。

$$A = (X_1 - X) / X_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中A为去除率(%),X为清洗过的样品中被测组分的含量(mg/kg),X₁为模拟喷药的样品中被测组分的含量(mg/kg)。

1.6 质量控制方法

按照1.4.3的方法进行前处理时,在10.00g(精确至0.01g)样品中加入标准溶液100 μL,标准溶液浓度为0.1mg/L,对应添加浓度为0.1mg/kg。质量控制采取加标回收方法,按公式(2)计算。

$$B = (Y_1 - Y) / Y_2 \times 100\% \quad (2)$$

式中B为加标回收率(%),Y为未清洗过的样品中被测组分的含量(mg/kg),Y₁为加标样品中被测组分的含量(mg/kg),Y₂为标准溶液添加浓度(mg/kg)。

2 结果与分析

四种清洗方式对平菇中腐霉利、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯的去除效果如图1所示。

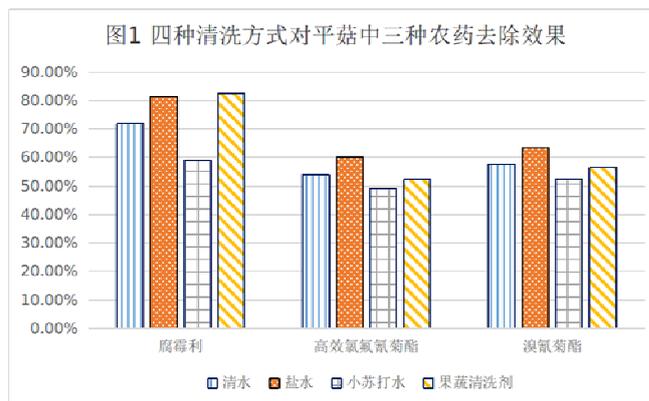


图1 四种清洗方式对平菇中三种农药去除效果图

2.1 不同清洗方式对平菇中腐霉利的去除效果

腐霉利是一种内吸性杀菌剂,低毒性,多用于防治作物的灰霉病、菌核病,主要是抑制菌体内甘油三酯的合成,使用后能阻止病斑发展蔓延。由图中可以看出四种清洗方式清洗过后腐霉

利残留的去除效果均大于其他两种农药,分析其原因一是腐霉利水溶性好,易在水中溶解;二是腐霉利主要残留在作物表面容易通过物理清洗去除;三是腐霉利在环境中相对容易降解,残留时间较短。平菇中残留的腐霉利用清水、盐水、小苏打水及果蔬清洗剂的去除率分别为71.86%、81.47%、58.91%、82.50%,由此得出,不同清洗方式均能去除平菇中腐霉利的残留,其中,小苏打水对平菇中腐霉利的去除效果最低,清水,盐水及果蔬清洗剂对腐霉利的去除率均高于70%,能够较好的去除农药残留。

2.2不同清洗方式对平菇中高效氯氟氰菊酯的去除效果

高效氯氟氰菊酯为拟除虫菊酯类杀虫剂,具有触杀和胃毒作用,还有一定的驱避作用,主要用于作物除虫。平菇中残留的高效氯氟氰菊酯在4种清洗方式清洗过后,去除率分别为清水54.13%,盐水60.16%,小苏打水49.08%,果蔬清洗剂52.28%,其中盐水清洗的去除率略高,由数据可以看出不同清洗方式对平菇中高效氯氟氰菊酯的去除率没有显著区别。

2.3不同清洗方式对平菇中溴氰菊酯的去除效果

溴氰菊酯是菊酯类杀虫剂中对虫类毒力最高的一种农药,具有触杀和胃毒作用,触杀作用迅速,击倒力强,在高浓度下对一些害虫有驱避作用。平菇经过清水、盐水、小苏打水、果蔬清洗剂四种清洗方式后,溴氰菊酯去除率分别为57.62%、63.44%、52.42%、56.56%,其中盐水的去除率最高,其他三种方式也均有一定的去除效果。

2.4质量控制

三种农药在平菇中的回收率分别为腐霉利91.1%、高效氯氟氰菊酯96.4%、溴氰菊酯83.0%,相对标准偏差见表2。本分析方法的精密度满足在重复性条件下,获得的2次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限,满足分析要求。

表2 平菇中三种农药残留量的相对标准偏差(%)

农药名称	清水	盐水	小苏打水	果蔬清洗剂
腐霉利	1.80%	4.50%	1.00%	0.20%
高效氯氟氰菊酯	2.10%	3.30%	1.90%	2.40%
溴氰菊酯	2.00%	0.30%	3.20%	1.60%

3 结论

本实验采用QuEChERS结合气相色谱串联质谱检测方法,测定平菇生产过程中常用的三种农药腐霉利、高效氯氟氰菊酯、溴

氰菊酯的残留量,用家庭常用的清水、盐水、小苏打水、果蔬清洗剂四种清洗方式对平菇进行清洗,对比前后农药的残留量,计算农残去除效果。四种方式对平菇中的农药残留均有去除效果,其中盐水浸泡10分钟后冲洗对三种农药的综合去除效果最好,且操作简便、成本低,适合家庭使用。果蔬清洗剂对腐霉利去除效果突出,但成本较高,小苏打水效果最差并可能影响平菇口感。且食盐作为家中常备的调料,大大提升了使用盐水清洗平菇的便利性,因此在日常食用平菇前建议使用盐水浸泡清洗。

[参考文献]

- [1]田娜.领略多滋多味的蘑菇世界[J].河北农业,2020(3):33.
- [2]程嘉宁,张俊飏,颜廷武.中国食用菌产业地理集聚特征及空间演变趋势[J].食药用菌,2023,31(01):18-23.
- [3]平菇的营养价值[J].吉林蔬菜,2015(09):29.
- [4]孙逸飞,郝继伟.食用菌产业发展存在的问题与对策分析[J].安徽农学通报,2023,29(19):36-38.
- [5]李春苗.5%高效氯氟氰菊酯微乳剂防治平菇菇蝇田间药效评价[J].河南农业,2025(03):77-78.
- [6]管益涛,陈明华,谷翠梅.QuEChERS结合GC-MS/MS检测果蔬中13种农药残留[J].食品安全导刊,2024(27):63-67.
- [7]金绍明,宁霄,高文超.不同清洗方法对草莓中农药残留清洗效果的研究[J].食品安全质量检测学报,2017,8(7):2549-2554.
- [8]尹丽颖,宋洋,曹劲宏.不同清洗方法对蔬菜中克百威和腐霉利的去除效果研究[J].现代农药,2022,21(05):45-48.
- [9]黄海韵,卢飞,仲建锋.不同清洗方式对梨中农药残留的去除效果[J].安徽农业大学学报,2024,51(04):706-712.
- [10]刘炜,刘行,王艺多.清洗方法对葡萄中四种农药残留的去除效果分析[J].湖北农业科学,2021,60(17):116-120.
- [11]袁新跃,孙云杰,张金连.QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定大米中17种邻苯二甲酸酯[J/OL].安徽农业科学:1-4.
- [12]李少霞,吕芬,方磊.QuEChERS-气质测定蔬菜水果中24种农药残留[J].食品工业,2024,45(10):290-296.
- [13]赵启凡,杨一鸣,马梅花.洗涤剂种类及其洗涤条件对蔬菜中农药残留量的影响研究[J].中外食品工业,2024(09):83-85.

作者简介:

李莹(1993-),女,汉族,北京市人,本科,助理农艺师,研究方向:果蔬农残检测。