

加工过程对食品中农药残留的影响

李云成^{1,2}, 孟凡冰², 陈卫军^{1,2}, 黄霞², 焦必宁^{1,2,*}

(1.农业部柑橘产品质量安全风险实验室, 西南大学柑橘研究所, 重庆 400712;

2.西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘要:食品加工过程不仅能改变食品的品质特性, 而且还会对食品的安全性产生影响, 如农药残留的变化。大部分加工过程可降低食品中的农药残留, 如清洗、去皮、榨汁、杀菌、发酵等; 但也有一些如浓缩、干燥以及油脂提炼等过程, 可能会导致农药残留水平升高; 另外, 加工过程还可能使某些农药成分发生改变。了解加工过程对食品中农药残留的影响, 不仅可为优化产品加工工艺提供依据, 更重要的是为开展食品安全风险评估提供基础数据。本文以食品加工过程为出发点, 综述常用食品加工方式对农药残留的影响。

关键词:食品加工; 农药残留; 影响

A Review of the Effect of Food Processing on Pesticide Residues

LI Yun-cheng^{1,2}, MENG Fan-bing², CHEN Wei-jun^{1,2}, HUANG Xia², JIAO Bi-ning^{1,2,*}

(1. Laboratory of Risk Assessment for Citrus Quality and Safety, Ministry of Agriculture, Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China; 2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Food processing can not only change food quality characteristics, but also have effects on food safety characteristics, such as pesticide residues. Most unit processing operations, including washing, peeling, juicing, sterilization and fermentation, could largely reduce pesticide residue levels in food, but some processing operations, such as concentration, drying and oil extraction, may lead to an increase in pesticide residue levels. In addition, some pesticide residues can be converted into other chemicals during food processing. Good knowledge of the effects of food processing on pesticide residues can provide a basis for optimizing food processing technologies and more importantly, basic data for food safety risk assessment. This paper reviews the effects of commonly used treatments in food processing on pesticide residues.

Key words: food processing; pesticide residues; effect

中图分类号: TS207.53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)05-0315-08

农药主要用于农作物种植过程中防止杂草、病虫害等, 对农产品的增收起着重要作用, 即使在良好农业操作规范(GAP)下使用农药, 将农产品中的农药残留水平控制在最大残留限量值(MRLs)范围内, 农药残留问题也会给食品安全带来了极大的挑战^[1-3]; 另外, 目前有关农药残留的相关工作如市场监管、进出口认证、绿色食品审查以及食品安全风险评估等, 都是以初级农产品商品(raw agricultural commodities, RAC)为对象开展的^[4], 而农药残留分析应充分考虑农药在加工过程中的残留动态, 如浓缩效应、代谢转化等。

食品加工的目的地是改变食品的品质特性, 如营养性、贮藏性, 由于受到加工条件的影响, 加工过

程对食品中农药残留的水平 and 性质也会产生影响。常见加工过程包括清洗、去皮、浓缩、杀菌、发酵等(表1)^[1-15]。大多数情况下, 加工过程可在很大程度上降低食品中的农药残留水平^[1-9], 如清洗、去皮、榨汁等; 但某些加工过程, 如干燥或浓缩, 由于受食品中水分挥发等因素的影响, 使得某些农药的残留水平升高^[6,9-13]。另外, 在食品加工过程中, 由于受温度和微生物等的影响, 某些残留农药会转化生成代谢物, 如代森锰锌、丁硫克百威、毒死蜱等分别生成比其本身毒性更强的代谢物乙撑硫脲、3-羟基克百威和3,5,6-三氯-2-羟基吡啶^[12-13,15]。常见食品加工过程见表1。

收稿日期: 2011-05-10

基金项目: 国家现代农业(柑橘)产业技术体系建设专项(CARS-27); 农业部公益性行业(农业)科研专项(200903054)

作者简介: 李云成(1983—), 男, 硕士研究生, 研究方向为现代食品加工理论与技术。E-mail: sanrio_lee@126.com

*通信作者: 焦必宁(1964—), 男, 研究员, 本科, 研究方向为果蔬贮藏加工技术与质量安全。E-mail: bljiao@tom.com

表1 食品加工过程中具有代表性的单元操作
Table 1 Representative unit operations used in food processing

加工过程	操作条件	加工过程	操作条件
清洗	常温水清洗	杀菌	巴氏杀菌
	热水清洗		超高温瞬时杀菌
	刷洗		微波杀菌
	化学溶液清洗		臭氧杀菌
去皮	酶法去皮	干燥	辐照杀菌
	化学去皮		加热干燥
	机械去皮		微波干燥
			冷冻干燥
粉碎	低温/超低温粉碎	碾磨	自然晾干
	常温粉碎		脱壳
			抛光
榨汁	机械压榨	焙烤	磨粉
	酶法澄清		明火烧烤
煎炸	高温煎炸	发酵	微波焙烤
	低温油炸		酒精发酵
浓缩	加热浓缩		乳酸发酵
	低温真空浓缩	油脂提炼	醋酸发酵
	反渗透浓缩		物理挤压
			溶剂萃取

1 加工过程对农药残留的影响

1.1 清洗

清洗是食品加工链中的最初步骤,清洗对农药残留的影响受农药的理化性质,如辛醇/水分配系数(K_{ow} 值)、溶解度、蒸汽压;以及清洗液的理化性质,如温度、pH值、乳化性等的影响^[2,4-5,16-21]。

农药的 K_{ow} 值越高越容易进入农产品表面的蜡质层,清洗时不易溶解在清洗液中,故很难降低这些农药在农产品上的残留。Rasmussen等^[21]研究了清洗对苹果中毒死蜥等14种高 K_{ow} 农药的去除影响,结果表明,用自来水漂洗15s后能除去52%的对甲抑菌灵残留,但未能降低其他13种农药的残留。随后也有类似的研究报道,Boulaid等^[22]研究发现,用自来水清洗番茄后仅能降低10%的哒螨灵残留。Guardia-Rubio等^[16]比较了清洗对橄榄上西玛津、敌草隆等5种农药的去除效果,发现用自来水搅拌清洗1min能降低50%的西玛津残留,但对敌草隆等其他4种农药降低效果不明显,而西玛津的 K_{ow} 值低于其他4种农药;同时,喷洒1d后橄榄上的农药残留,比喷洒一周后更容易清洗,这可能是由于随着时间的推移,农药进入了果实的表面蜡质层,故更难将其除去。另外上述研究均表明,清洗对农药残留的影响与农药的溶解度没有直接关系。这与Kin等^[19]的研究结果相悖,发现利用10%的醋酸水溶液清洗黄瓜和草莓,对农药残留的去除效果与农药的溶解度和蒸汽压

有关,农药的溶解度和蒸汽压越高,在清洗过程中越容易被除去。造成上述结果的差异可能与农产品的组织结构差异有关。

在清洗过程中,由于添加了不同的清洗剂,使清洗液的pH值、乳化性等发生改变,从而使残留农药的溶解性发生变化,或者使部分农药发生化学分解^[2,9,18-19],故在清洗过程中,可以选择适当的清洗剂来降低农药残留水平。Lin等^[17]通过研究清洗对菠菜等4种蔬菜中甲胺磷和乐果的去除效果发现,混合强酸性电解氧化水溶液对这两种农药的去除率高达99%;而强碱性电解水溶液的去除率仅分别为33.8%和31.6%,并且叶菜中农药的去除率明显高于果菜,这可能是由于农药渗入了果菜表面的蜡质层所致。不同的清洗剂对相同蔬菜中农药的去除效果不一样,Radwan等^[18]研究发现,1%的肥皂水能完全除去茄子上丙溴磷的残留,但对辣椒(包括甜椒)上的丙溴磷的去除效果稍差;而0.01%的高锰酸钾溶液对辣椒(不包括甜椒)上丙溴磷的去除率达到95.75%,对茄子上丙溴磷的去除率为90.74%。Zhang Zhiyong等^[5]研究了不同清洗液对甘蓝中毒死蜥等4种农药残留的影响,结果表明,10%醋酸溶液去除效果最好,其次为10%NaCl溶液,自来水清洗效果最差,去除率不到20%。清洗温度对农药残留的去除效果也会有一定的影响,谭燕琼等^[23]研究表明,在沸水中浸泡1min后,蔬菜中甲胺磷残留降低了90%,而用普通清水浸泡120min其去除率仅为65%。

1.2 去皮

大部分农药主要附着于农产品的表面,去皮很容易降低其残留。Rawn等^[24]研究表明,经清洗和去皮后能除去苹果中98%的克菌丹残留,但仅经清洗的去除率约为50%。Cengiz等^[25]研究了去皮、清洗和冷藏对黄瓜中农药残留的影响,结果表明,去皮是降低农药残留最有效的手段,黄瓜经去皮后敌敌畏和二嗪农残留分别降低了57.2%和67.3%。Hassanzadeh等^[26]也得到类似的研究结果:去皮能除去黄瓜中40%的西维因残留,而清洗对西维因的去除率仅为33%。

去皮对农产品中农药残留的影响与农药的性质有关,有机磷和有机氯等大部分脂溶性农药,容易分布于果蔬的表皮蜡质层中,故去皮能显著降低其残留。Fernández-Cruz等^[27]研究发现,去皮能除去柿子中92%的杀螟硫磷残留。Burchat^[28]和Lentza-Rizos^[29]等也报道了相似的研究结果,前者证明去皮能完全除去胡萝卜中二嗪农和对硫磷的残留,而后者发现土豆经去皮后氯苯胺灵的残留不足10%。Boulaid等^[22]研究发现,去皮能降低番茄中70%的哒螨灵残留。内吸性农药容易穿过表皮而进入果肉,去皮对这类农药的去除率偏低。Cengiz等^[30]研究表明,去皮能除去番茄中93%的克菌丹残留,

但对腐霉利的去除率仅为77%，其原因可能是由于腐霉利具有内吸性。

不同的去皮方式对农药残留的影响不同。Balinova等^[20]研究发现，碱液去皮对桃子中农药的去除效果优于机械去皮，机械去皮对甲基毒死蜱、杀螟硫磷、腐霉利和农利灵的去除率分别为98%、95%、80%、91%，而经4% NaOH溶液去皮后对4种农药的去除率均高于机械去皮。

1.3 榨汁

一般来讲，果蔬榨汁过程中，极性大、水溶性好的农药较易进入果蔬汁中，但大部分水溶性农药都是附着在表皮上，榨汁前的清洗容易降低其残留^[4,9,20,22]，由于工业榨汁系统大多采用整果压榨，故存在于表皮的脂溶性农药容易进入到果汁中；如果果汁中保留的果肉和果渣越多，农药的残留水平则相对越高^[1]。毛雪飞等^[6]研究了橙汁压榨过程中百菌清、三氯杀螨醇、腐霉利等16种农药的残留变化，结果表明，初榨果汁中包括百菌清在内的11种农药的残留水平较原料果升高1.2~3.4倍，这可能是由于初榨果汁中存有大量果肉所致，经精滤、脱气和杀菌后各种农药的残留水平均显著降低，但是果渣中大多数农药的残留量比果汁高出1.20~3.97倍。通过对德国联邦风险评估协会(BfR)《加工因子汇编手册》^[15]数据库的检索发现，苹果汁生产中除甲胺磷、乙酰甲胺磷和噻虫嗪的残留水平未降低外，其他农药的残留量均降低。

Rasmussen等^[21]通过对毒死蜱等农药在苹果汁生产中的残留动态研究发现，在榨汁过程中，毒死蜱等13种农药的残留水平下降93%~98%，而硫丹和对甲拌磷的降低水平较低，分别为77%和87%。同时对比这些农药的溶解度和辛醇/水分配系数(K_{ow} 值)发现，农药在苹果汁中的残留与其溶解度和 K_{ow} 值没有直接关系，这与Holland等^[1]的研究结果相似，但与Burchat等^[28]的研究结果不一致。Burchat等^[28]研究发现，农药的溶解度越高，在胡萝卜汁和番茄汁中的残留就越高。同时该作者还发现，相同农药在胡萝卜汁和番茄汁中的残留量不同，这可能与胡萝卜和番茄的结构有关，番茄果实表面的蜡质层较胡萝卜厚，脂溶性农药很难穿过表皮而进入内部。这也可能是造成Rasmussen^[21]和Burchat^[28]等研究结果不一致的原因。

1.4 粉碎、碾磨

由于大部分农药残留于谷物的表皮，谷物在粉碎和碾磨前(如面粉和大米的生产)一般会将其表皮剥离，同时粉碎过程可引发植物体中酶的释放，从而促进残留农药的水解，导致可食部分的农药残留水平降低，同时由于谷物颗粒受到来自砧的撞击和摩擦作用，使其温度升高，导致一些热敏性农药挥发或降解。但大部分农

药在麸糠中容易发生富集效应^[31-33]。Ahmad等^[31]通过对稻米中功夫、马拉硫磷、久效磷和杀螟丹的残留动态研究发现，经碾磨后4种农药的残留水平显著降低。Abu-Elamayem等^[32]研究了小麦磨粉过程对苯溴磷的残留的影响，采用人为强化原料麦中苯溴磷残留后进行碾磨，面粉中的苯溴磷残留从原料麦中的19.45mg/kg降至0.99mg/kg，而麦麸中的残留量为11.95mg/kg。Uygun等^[33]进行了类似的研究，结果表明，粗面粉生产过程中马拉硫磷残留量相对于整粒小麦下降了72%~84%，杀螟硫磷下降78%~83%，啉啉磷下降72%~77%，而甲基毒死蜱残留下降92%~93%。

在面粉的生产过程中，精加工程度越高，其农药残留相对越低，Fleurat-Lessard等^[34]研究了利用不同小麦部位所得面粉和麦麸中的甲基噻啉磷残留状况，结果表明，Primadur小麦贮藏127d后，生产的面粉中甲基噻啉磷残留量相对于整粒小麦(残留量为3.56mg/kg)显著降低，其中内胚层面粉中的甲基噻啉磷残留量最低，为0.96~1.34mg/kg，其次为中胚层面粉，残留量为1.91mg/kg，外胚层面粉中的甲基噻啉磷残留最高，为2.81mg/kg；而麦麸中的甲基噻啉磷残留高于面粉中的残留，且麦麸碾磨越细，其残留越低。粗麸皮的残留量为11.3mg/kg，而细麦麸中的残留降至8.53mg/kg。同样的结果也出现在Balinova等^[35]的研究中，该研究表明，相对于整粒小麦，面粉的生产过程对甲基毒死蜱和甲基噻啉磷的去除率均大于98%，同时面粉中精粉含量越高，这两种农药的残留量就越低，而麦麸中两种农药的残留水平相对于整粒小麦均升高。

1.5 烹饪

日常烹饪手段包括煎、炒、煮、焙烤等。烹饪过程对农药残留的影响受烹饪条件和农药的理化性质共同影响，如烹饪的时间、温度，烹饪过程中水分的散失情况，烹饪环境的开放与封闭状态，农药的热稳定性、沸点、饱和蒸汽压以及 K_{ow} 值等。谭燕琼等^[23]通过先炒后煮的方式研究了菜芯中甲胺磷的残留变化，结果表明，经该方式处理后甲胺磷的残留下降约70%。张洪等^[9]研究了氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯和高效氯氰菊酯4种农药在菜豆不同烹饪过程中的残留情况。结果表明，油炸加工方对4种菊酯的影响较大，其消解率在42.9%~76.4%之间；炒制过程的消解率在33.7%~47.7%之间；蒸制过程对4种菊酯类农药的影响较小，其消解率在2.7%~18.5%之间；未盖锅盖煮条件下消解率为43.5%~75.7%，盖锅盖条件下的消解率为34.7%~66.5%；另外，炒菜豆经微波加热2min后，农药消解率在22.1%~42.5%之间。Shoeibi等^[36]模拟米饭的烹饪过程研究发现，烹饪后西维因、残杀威和抗蚜威的残留分别降低78%、55%、35%，导致残留明显降低的原因可能与

这些农药的蒸汽压、沸点等参数有关。Fernández-Cruz等^[37]通过在100℃条件下烘烤花椰菜的方式研究克菌丹和杀螟硫磷的降解情况,发现不加水直接烘烤处理后能完全除去克菌丹残留,但对杀螟硫磷的去除效果不显著。Wan等^[38]研究了油炸、熏制和焙烤3种烹饪方式对鲢鱼片中毒死蜱的残留动态,结果表明,油炸加工方式对毒死蜱的影响最大,经3种方式烹调的鲢鱼片中毒死蜱残留量相对于鲜鱼片分别降低56%、12%和22%。Uygun等^[39]研究发现,白面饼干经焙烤后仍有45%的马拉硫磷残留,而麦麸饼干中马拉硫磷残留为60%。

烹饪过程的热变化虽可降低农药残留,但也可能使某些农药发生降解产生代谢物。Randhawa等^[13]研究了菠菜、茄子等6种蔬菜中毒死蜱及其代谢产物三氯吡啶酚在煮后的残留动态,发现在沸水中煮10~20min,毒死蜱的残留下降低12%~48%,而三氯吡啶酚的残留水平普遍升高,在菠菜、秋葵和番茄中分别升高1.9、1.5倍和2.8倍。Kontou等^[12]研究发现,番茄经100℃沸水煮15min后,代森锰的残留量下降71%~79%,但其中有28%的代森锰代谢为乙撑硫脲,而乙撑硫脲是一种致癌致畸物质。

1.6 浓缩、干燥及油脂提炼

当农药附着于农产品表面时,对于脂溶性的农药,容易透过其表皮,进入果肉、种子等内部结构,这类农药一般很容易进入加工食品中,在进行浓缩、干燥以及油脂提炼时,容易使残留水平升高。

对于一些果酱和干制品的加工来说,由于水分的大量散失,往往会导致热稳定性好的农药残留水平升高^[3,13,36-37]。通过对BfR的《加工因子汇编手册》^[15]检索发现,橙子酱中的噻虫嗪、橙子果渣中的功夫菊酯和噻苯达唑、干橙肉中丁硫克百威等橙子产品中有18种农药的残留水平较原料果升高。Lentza-Rizos等^[40]在研究葡萄干中噻菌酯残留动态时发现,葡萄干在自然干制的过程中,噻菌酯的残留量升高,但鲜葡萄经碱液处理后自然晾干,其升高的倍数会降低;田间处理15d后采样,经碱液处理和不经碱液处理的葡萄干中噻菌酯残留分别升高1.3倍和2.4倍,这可能是碱液会让一部分噻菌酯发生降解的缘故。并不是所有的浓缩干燥过程都能使农药残留的水平升高。如Cabras等^[41]研究发现,将46g杏肉干燥到8.6g时,氧化乐果和福美锌的含量升高1倍,而乐果和杀螟硫磷的含量保持不变。这可能是由于干制过程中一般都涉及到温度变化,导致一些热稳定性差的农药挥发或降解,故其残留水平会降低。

Rose等^[42]通过对葡萄籽油中腐霉利等17种农药残留状况研究发现,脂溶性农药($\lg K_{ow} > 2.5$)在葡萄籽油中发生富集效应,其中内吸性农药腐霉利和噻菌环胺的富集效应最强。笔者所在实验室研究了柑橘精油分离过程中

6种农药残留的变化,发现脂溶性农药($\lg K_{ow} > 2.5$)阿维菌素、氯氰菊酯、咪鲜胺的残留水平发生富集,而水溶性农药吡虫啉和多菌灵的残留水平显著降低^[43],这与Rose等^[42]的结果类似。BfR对橙子精油中20种农药的残留动态考察表明,仅有2种农药的残留水平降低,分别是3-羟基呋喃丹和杀线威,其他的农药均发生浓缩效应;棉籽油中也存在包括西维因在内的5种农药的残留水平升高;柠檬精油中咯菌腈的残留水平升高61倍;未精炼的橄榄油中氯氰菊酯、溴氰菊酯和恶醚唑含量均升高,其中溴氰菊酯发生代谢转化,生成反式-溴氰菊酯和 α -顺式-溴氰菊酯^[15]。

表2 部分常见植物油中农药残留水平升高项^[15]

Table 2 Pesticide residue increments in common vegetable oils after processing^[15]

产品	农药	升高倍数	产品	农药	升高倍数
橘子精油	西维因	23.6	未精炼的 棉籽油	西维因	3.3
	毒死蜱	11		毒死蜱	1.4
	虫酰肼	26.1		氟氯氰菊酯	1.9
菜籽油	α -氯氰菊酯	1.2	经精炼的 棉籽油	吡氟氯禾灵	1.16
	咪鲜胺	1.6		丙溴磷	2.2
	戊唑醇	1.1		氟氯氰菊酯	1.2
	α -氯氰菊酯	1.6	未精炼的 橄榄油	克螨特	1.2
未精炼的 菜籽油	吡氟氯禾灵	2.13		氯氰菊酯	7.5
	高效吡氟氯禾灵	1.4~2.0		溴氰菊酯	1.5
	甲基对硫磷	2.4	经精炼的 花生油	恶醚唑	1.5
	咪鲜胺	2		倍硫磷	3
柠檬精油	戊唑醇	1		噻菌酯	3
	咯菌腈	61	柚子精油	克螨特	2.5
				丁硫克百威	19.36
未精炼的 玉米油	西维因	3.4	经精炼的 玉米油	呋喃丹	11.7
	烯虫酯	18		甲拌磷	5.8
	甲拌磷	4.7			

1.7 杀菌

杀菌通常可分为热杀菌和非热杀菌,热杀菌是最常用的杀菌方式,如巴氏杀菌、超高温瞬时杀菌(UHT)、蒸汽杀菌和微波杀菌等。由于这些杀菌方式涉及温度的变化,使得一些热敏性农药容易发生水解,故能显著降低农药在食品中的残留,但由于杀菌过程中会有一定的水分散失,这可能会使一些热稳定性农药残留升高。毛雪飞等^[6]研究发现,鲜榨橙汁通过微波杀菌能使包括百菌清在内的15种农药残留水平降低,只有氯氰菊酯和三唑磷的含量较杀菌前略有升高。Balinova等^[20]研究发现,桃子果酱在90℃条件下杀菌25min可显著降低有机磷农药的残留,其中未经去皮处理的桃子果酱中甲基毒死蜱下降66.7%,但该过程却使腐霉利和乙烯菌核利的残留量升高,其中腐霉利的残留升高2.1倍。Stepan等^[44]

将苹果去皮后加工成果酱,然后用110℃蒸汽杀菌20~25min,能完全除去杀螟硫磷和对甲抑菌灵,对伏杀磷的去除率为82%。然而,热处理有时却能促进某些农药的代谢。如121℃条件下对番茄酱杀菌15min后,基本能完全去除代森锰的残留,但却有32%的代森锰代谢为毒性更强的乙撑硫脲^[12]。

非热杀菌主要是利用射线、压力以及氧化作用等对微生物产生影响来达到杀菌效果。这类杀菌方式对农药的化学结构有很大的影响。如臭氧作为一种强氧化剂,可切断农药分子的强极性键而生成小分子物质,从而使农药残留量降低。张宁^[45]利用臭氧降解不同蔬菜表面的农药残留,研究发现臭氧对叶菜表面中农药残留的降解效果优于果菜,其中白菜中的甲胺磷、氧化乐果、敌敌畏、对硫磷、溴氰菊酯降解率分别为76.40%、69.19%、68.21%、62.07%和58.70%;而番茄中的甲胺磷降解率最低,仅为24.83%。曾令琴等^[46]进行了相似的研究,在利用14mg/L的臭氧水处理苹果后,甲胺磷的降解率达到64%,甲拌磷等其他5种农药的降解率为35%~50%,同时降解率与苹果表面农药的初始残留水平有关,初始残留越高,降解率越低。

辐照杀菌作为一种冷杀菌方法日益受到人们的关注,由于辐射会使包括农药在内的有机化合物的化学键断裂,导致其分解^[47],所以对残留农药具有一定的降解作用。陈梅红等^[48]利用⁶⁰Co- γ 射线处理干枸杞,结果表明:当辐射剂量在15~20kGy时溴氰菊酯的降解率达到85%,剂量在5~10kGy时甲基对硫磷的降解率为30%,而辐射剂量的变化对氧化乐果的降解率影响不大。Nieto等^[49]利用紫外照射的方法研究橄榄油中农药残留的降解情况,结果表明,在20℃条件下用紫外照射16min后,对敌百虫、敌草隆和西玛津的降解率显著,分别为64.5%、45.3%和42.9%,但对乐果、去草净和双氧威的降解效果不明显,仅为2.1%、2.2%和1.6%。

1.8 发酵

在发酵过程中,发酵微生物会吸收一部分残留农药而将其代谢,其代谢产物如乳酸等也会促进某些农药的分解^[50],同时发酵过程产生热量致使温度升高,这对一些热不稳定性农药不利;另外,发酵过程中的糟渣也会对农药有一定的吸附作用^[51-53]。所以整个发酵过程一般都能使农药残留水平降低。

毛雪飞等^[54]通过实验发现,接种热带假丝酵母和宇佐美曲霉对橙皮渣进行发酵,该过程对甲胺磷、水胺硫磷、杀扑磷、毒死蜱、三唑磷和乐果的降解效果极显著,而对菊酯类农药、三氯杀螨醇和腐霉利的影响相对较小,同时还发现酵母发酵对农药残留的降解效果优于曲霉发酵。Ruediger等^[50]研究发现,乳酸发酵能降低70%的毒死蜱残留,也能使三氯杀螨醇的残留水平降

低30%;同时还发现三氯杀螨醇影响发酵过程中苹果酸的产生,据此可以推测三氯杀螨醇的残留降低与微生物的代谢活动有关。

谷方红等^[55]通过浸麦的方式研究农药在啤酒加工过程中的残留动态时发现,将麦芽在12℃发酵6d后各种农药的残留显著降低,除三唑酮和三唑醇外,其他农药的残留降低率均超过95%,由于该实验简化了大型工业生产中的煮沸和酒花添加程序,故推测啤酒的商业化生产过程会进一步降低农药的残留水平。而Navarro等^[51]对啤酒生产的制麦、糖化和煮沸过程对三唑类农药残留的影响做了研究,结果表明:制麦过程能有效降低三唑类农药的残留,对环唑醇、烯唑醇、氟唑醇、粉唑醇、戊唑醇的去除率分别为62%、50%、51%、63%、54%,而糖化和煮沸阶段基本能完全除去这5种农药的残留(去除率均大于99%)。另外,在糖化过程中,酒糟中的三唑类农药残留比麦芽汁中的残留高出6.6~8.9倍,这说明酒糟对农药有一定的吸附作用。Inoue等^[56]考察了啤酒生产过程中356种农药的残留动态,发现原料麦中的农药残留在酿造、糖化和煮沸阶段均有不同程度的降低,农药的 K_{ow} 值越高,越容易被酒糟吸附,低 K_{ow} 值的农药容易残留在麦芽汁中,麦芽汁中80%残留农药的 $\lg K_{ow}$ 值小于2。

大量研究表明,葡萄酒发酵过程能降低农药残留^[46-48,52],而残留的农药对发酵过程也会有一定的影响。González-Rodríguez等^[57]研究发现,葡萄酒生产过程能降低86%的戊唑醇残留,而戊唑醇在糟渣中残留量较高,实验还发现,戊唑醇的降低是由于糟渣的吸附而非酵母的吸收;同时作者还发现,戊唑醇可降低乙醇发酵的效率和酵母的数量,但对苹果酸生成醋酸的步骤影响不显著。Cus等^[52]也通过实验证明酒糟的吸附作用对农药残留的影响很大,同时作者还表明,溶解度越低的农药越容易被酒糟吸附,在对16种农药的考察发现,经发酵、过滤、澄清后仅有6种农药有检出,分别为啉酰菌胺、噁菌环胺、烯酰吗啉、环酰菌胺、甲霜灵和腐霉利,其中噁菌环胺的检出量为0.04mg/kg,高出其在葡萄中的MRLs 0.02mg/kg,其他5种农药的残留量均远低于其MRLs;另外,澄清过程对葡萄酒中农药残留的降低起着重要作用,这与Fernandez等^[53]的研究结果一致,实验发现,在红葡萄酒的澄清过程中,血白蛋白对噁菌环胺、交联聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)对咯菌腈、血白蛋白对噁霉胺、木炭对啉氧灵的残留去除效果最好,去除率分别为67.98%、30.47%、68.73%、81.55%,但过滤对几种农药的降低效果不明显。Tsiropoulos等^[58]研究发现,葡萄中的螺环菌胺经葡萄酒发酵后降解率为44%~77%,且发酵工艺对其残留量的影响很大。

2 加工过程对农药残留影响的必要性

为了消除农药带来的食品安全问题,必须对农药的安全使用进行严格的监管与控制。但是,研究食品加工过程中的农药残留动态也是非常必要的。了解农药在食品加工过程中的残留动态,不但可以为加工技术的优化提供依据,最重要的是能为食品安全风险评估服务。食品安全风险评估的一个重要环节是膳食暴露评估^[14,59-61]。膳食暴露评估的膳食对象主要包括两个部分:一是被消费者直接食用的初级农产品商品,如苹果、橙子;二是加工食品,如面粉、橙汁。在开展膳食中农药残留暴露评估时,需要人群食物消费数量和农药残留监测数据,而目前农药残留监测都是针对初级农产品商品,未考虑加工过程对农药残留的影响,故在使用这些数据进行膳食暴露评估时,往往会导致高估、低估或漏评^[4,14,61-62]时,会低估农药的膳食摄入。Lentza-Rizos等^[40]研究发现,葡萄经碱液处理后生产成葡萄干的过程会使啉菌酯残留升高,因此葡萄干生产过程中应该对原材料中啉菌酯的残留限量要求更严格,否则会造成产品中农药残留超标或在风险评估时低估其膳食摄入。然而,当加工产品的农药残留水平低于初级农产品商品的MRLs时,则会高估农药的膳食摄入。FAO/WHO规定戊唑醇在葡萄中的MRLs值为2mg/kg,葡萄酒生产过程能降低其残留,显然用葡萄中MRLs值进行膳食暴露评估时会高估其对人体健康的影响,故González-Rodríguez等^[57]建议将葡萄酒中的戊唑醇MRLs值修订为0.25mg/kg。Rawn等^[24]研究发现,苹果经清洗和去皮能除去超过98%的克菌丹残留,其在加拿大魁北克地区的平均每日膳食摄入量为2.58~9.48 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,这一数据远远低于世界卫生组织(WHO)根据未经处理苹果所得出的平均每日膳食摄入量(100 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$)。Caldas等^[62]利用随机化模拟危险性评价软件(MCRA)评估二硫代氨基甲酸盐在大米等11种加工产品的暴露水平时发现,当不考虑加工过程对农药残留的影响时,人群的二硫代氨基甲酸盐平均摄入量比考虑时高出4倍多;赖珏琼等^[63]研究发现,如果不考虑加工因素,黄瓜等9种蔬菜中的毒死蜱经烹饪后的膳食摄入量明显升高。因此,必须充分了解不同加工过程对农药残留的影响,才能准确的开展膳食暴露评估工作。

3 结 语

加工过程对食品中农药残留会有不同程度的影响,大部分加工过程可以使农药残留降低,但有些加工过程会导致残留升高,或者使残留成分发生代谢转化。西方国家已经比较系统的研究了不同食品加工过程对农药残留的影响,同时还将这些残留数据用于食品安全风险

评估和风险预警上^[11-12,16,64-65],而我国在这方面的研究相对较少且缺乏系统性。

未来研究加工过程对农药残留的影响应从如下3个方面入手:1)重视商业化加工过程对农药残留的影响。我国对于加工过程对农药残留影响的研究大多集中在一些简单的单元操作工序上,如清洗^[5,22]、烫漂^[14]、烹调^[7,14,66]等。具有代表性的商业化加工过程对农药残留的影响研究很少^[43],今后的研究工作应该多关注这一点。2)关注加工过程中残留成分的代谢转化。目前对于农残在加工过程中的残留物转化情况关注度不高,大多数研究集中在常见几种易代谢的农药(如代森锰性、敌敌畏等)在加工过程中的代谢情况,而其他农残在加工过程中的代谢途径以及代谢物的毒性情况关注仍较少。3)将加工过程对农残的影响因子用于食品安全风险评估。我国的食品安全风险评估工作起步较晚,将加工过程对农残的影响应用于食品安全风险评估上的应用报道也相对较少,今后在开展加工食品的风险评估时应充分考虑加工过程对农残的影响。4)对于加工过程中的农药残留研究不应该仅仅局限于食品方面,还应该重视其在饲料及其他副产品中的残留动态,因为农药可能会通过这些副产品在食物链中进行生物富集^[2,10-11],从而影响人类的健康,只有明确了农药在整个“以人为本”的食物链中的残留动态,才能更好的开展食品风险评估和风险预警。

参考文献:

- [1] HOLLAND P T, HAMILTON D, OHLIN B, et al. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(2): 335-356.
- [2] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ R M, RIAL-OTERO R, CANCHO-GRANDE B, et al. A review on the fate of pesticides during the processes within the food-production chain[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2011, 51(2): 99-114.
- [3] KAUSHIK G, SATYA S, NAIK S N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation: a review[J]. Food Research International, 2009, 42: 26-40.
- [4] STOYTICHEVA M. Pesticides: formulation, effects, fate[M]. Greece: In Tech, 2011: 575-594.
- [5] ZHANG Zhiyong, LIU Xianjin, HONG Xiaoyue. Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage[J]. Food Control, 2007, 18(12): 1484-1487.
- [6] 毛雪飞. 加工过程对橙汁和橙皮渣中农药残留含量影响的研究[D]. 北京: 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 2008.
- [7] KEIKOTLHAILE B M, SPANOGHE P, STEURBAUT W. Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: a meta-analysis approach[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(1): 1-6.
- [8] 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.
- [9] FAO. Pesticide Residues in Food[R]. Geneva, Switzerland: FAO Plant Production and Protection Paper 183, Food Agriculture Organization, 2005.

- [10] OECD. Magnitude of the Pesticide Residues in Processed Commodities [R]. Paris, French: OECD Guideline for the Testing of Chemicals, Test No. 508, 2008.
- [11] OECD. Magnitude of Residues in Processed Commodities[R]. Paris, French: OECD Guideline for the Testing of Chemicals, 2007.
- [12] KONTOU S, TSIPI D, TZIA C. Stability of the dithiocarbamate pesticide maneb in tomato homogenates during cold storage and thermal processing[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(11): 1083-1089.
- [13] RANDHAWA M A, ANJUM F M, AHMED A, et al. Field incurred chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables[J]. Food Chemistry, 2007, 103(3): 1016-1023.
- [14] 袁玉伟, 张志恒, 叶志华. 加工操作对甘蓝中农药残留影响及其膳食暴露评估[J]. 中国食品学报, 2009, 9(6): 175-181.
- [15] BfR. BfR compilation of processing factors for pesticide residues (version 2.0)[DB/OL]. 2009-07-01. <http://www.bfr.bund.de/en/pesticides-579.html>
- [16] GUARDIA-RUBIO M, AYORA-CANADA M J, RUIZ-MEDINA A. Effect of washing on pesticide residues in olives[J]. Food Chemistry and Toxicology, 2007, 72(2): 139-143.
- [17] LIN C S, TSAI P J, WU C, et al. Evaluation of electrolysed water as an agent for reducing methamidophos and dimethoate concentrations in vegetables[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2006, 41(9): 1099-1104.
- [18] RADWAN M A, ABU-ELAMAYEM M M, SHIBOOB M H, et al. Residual behaviour of profenofos on some field-grown vegetables and its removal using various washing solutions and household processing[J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(4): 553-557.
- [19] KIN C M, HUAT T G. Headspace solid-phase microextraction for the evaluation of pesticide residue contents in cucumber and strawberry after washing treatment[J]. Food Chemistry, 2010, 123(3): 760-764.
- [20] BALINOVA A M, MLADENOVA R I, SHTEREVAD D. Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(9): 895-901.
- [21] RASMUSSEN R R, POULSEN M E, HANSEN H C B. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing [J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(11): 1044-1063.
- [22] BOULAID M, AGUILERA A, CAMACHO F. Effect of household processing and unit-to-unit variability of pyrifenoxy, pyridaben, and tralomethrin residues in tomatoes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(10): 4054-4058.
- [23] 谭燕琼, 李伟安. 清除蔬菜甲胺磷污染的方法研究[J]. 卫生研究, 1998, 27(1): 62-65.
- [24] RAWN D F K, QUADE S C, SUN W F, et al. Captan residue reduction in apples as a result of rinsing and peeling[J]. Food Chemistry, 2008, 109(4): 790-796.
- [25] CENGİZ M F, CERTEL M, GOCMEN H, et al. Residue contents of DVP (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 Chemistry, 2006, 98(1): 127-135.
- [26] HASSANZADEH N, BAHRAMIFAR N, ESMAILI-SARI A. Residue content of carbaryl applied on greenhouse cucumbers and its reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest household processing[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(13): 2249-2253.
- [27] FERNÁNDEZ-CRUZ M L, VILLARROYA M, LLANOS S, et al. Field-incurred fenitrothion residues in kakis: comparison of individual fruits, composite samples, and peeled and cooked fruits[J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2004, 52(4): 860-863.
- [28] BURCHAT C S, RIPLEY B D, LEISHMAN P D, et al. The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing[J]. Food Additives and Contaminants, 1998, 15(1): 61-71.
- [29] LENTZA-RIZOS C, BALOKAS A. Residue levels of chlorpropham in individual tubers and composite samples of postharvest-treated potatoes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(2): 710-714.
- [30] CENGİZ M F, CERTEL M, GOCMEN H, et al. Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications[J]. Food Chemistry, 2007, 100(4): 1611-1619.
- [31] AHMAD S, ZIA-UL-HAQ M, IMRAN M, et al. Determination of residual contents of pesticides in rice (*Oryza sativa* L.) crop from different regions of Pakistan[J]. Pak J Bot, 2008, 40(3): 1253-1257.
- [32] ABU-ELAMAYEM M M, ABDEL-ALL A, TANTAWY G A, et al. Fate of leptophos in milk and wheat during the processing steps[J]. Alexandria Journal of Agricultural Research, 2007, 27(3): 659-663.
- [33] UYGUN U, SENOZ B, KOKSEL H. Dissipation of organophosphorus pesticides in wheat during pasta processing[J]. Food Chemistry, 2008, 109(2): 355-360.
- [34] FLEURAT-LESSARD F, CHAURAND M, MARCHEGAY G, et al. Effects of processing on the distribution of pirimiphos-methyl residues in milling fractions of durum wheat[J]. Journal of Stored Products Research, 2007, 43(4): 384-395.
- [35] BALINOVA A, MLADENOVA R, OBRETCHEV D. Effect of grain storage and processing on chlorpyrifos-methyl and pirimiphos-methyl residues in post-harvest-treated wheat with regard to baby food safety requirements [J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(4): 391-397.
- [36] SHOEIBI S, AMIRAHMADI M, YAZDANPANAH H, et al. Effect of cooking process on the residues of three carbamate pesticides in rice[J]. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 2011, 10(1): 119-126.
- [37] FERNÁNDEZ-CRUZ M L, BARREDA M, VILLARROYA M, et al. Captan and fenitrothion dissipation in field-treated cauliflowers and effect of household processing[J]. Pest Management Science, 2006, 62(7): 637-645.
- [38] WAN P, SANTERRE C R, BROWN P B, et al. Chlorpyrifos residues before and after cooking of catfish fillets[J]. Food Chemistry and Toxicology, 2003, 68(1): 12-15.
- [39] UYGUN U, SENOZ B, ÖZTÜRK S, et al. Degradation of organophosphorus pesticides in wheat during cookie processing[J]. Food Chemistry, 2009, 117(2): 261-264.
- [40] LENTZA-RIZOS C, ELIZABETH J A, KOKAKI K. Residues of azoxystrobin from grapes to raisins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(1): 138-141.
- [41] CABRAS P, ANGIONI A, GARAU V L, et al. Residues of some pesticides in fresh and dried apricots[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(8): 3221-3222.
- [42] ROSE G, LANE S, JORDAN R. The fate of fungicide and insecticide residues in Australian wine grape by-products following field application [J]. Food Chemistry, 2009, 117(4): 634-640.
- [43] LI Yuncheng, JIAO Bining, ZHAO Qiyang, et al. Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products[J]. European Food Research and Technology, 2012, 234(3): 449-456.
- [44] STEPAN R, TICHA J, HAJŠLOVA J, et al. Baby food production chain: pesticide residues in fresh apples and products[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(12): 1231-1242.
- [45] 张宁. 臭氧降解蔬菜中农药残留机理与效果研究[J]. 食品与机械, 2006, 26(4): 57-66.
- [46] 曾令琴, 陈芳, 吴继红, 等. 臭氧水降解苹果表面有机磷农药的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 16-19.

- [47] LEPIN F L. Effects of ionizing radiation on pesticides in a food irradiation perspective: a bibliographic review[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39(12): 2112-2118.
- [48] 陈梅红, 张艳, 程淑华. 电离辐射降解农药残留研究[J]. *宁夏农林科技*, 1999(2): 44-45.
- [49] NIETO L M, HAODAIFA G, CASANOVA M S. Elimination of pesticide residues from virgin olive oil by ultraviolet light: preliminary results[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 555-559.
- [50] RUEDIGER G A, PARDON K H, SAS A N, et al. Fate of pesticides during the winemaking process in relation to malolactic fermentation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(8): 3023-3026.
- [51] NAVARRO S, VELA N, NAVARRO G. Fate of triazole fungicide residues during malting, mashing and boiling stages of beermaking[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(1): 278-284.
- [52] CUS F, CESNIK H B, BOLTA S V, et al. Pesticide residues in grapes and during vinification process[J]. *Food Control*, 2010, 21(11): 1512-1518.
- [53] FERNANDEZ M J, OLIVA J, BARBA A, et al. Effects of clarification and filtration processes on the removal of fungicide residues in red wines (var. monastrell)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(15): 6156-6161.
- [54] 毛雪飞, 焦必宁, 钱永忠, 等. 发酵过程对橙皮渣中农药残留的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(7): 59-63.
- [55] 谷方红, 江伟, 胡京奕, 等. 加工过程啤酒大麦农药残留的变化[J]. *食品与发酵工业*, 2010, 36(5): 90-95.
- [56] INOUE T, NAGATOMI Y, SUGA K, et al. Fate of pesticides during beer brewing[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(8): 3857-3868.
- [57] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ R M, CANCHO-GRANDE B, TORRADO-AGRASAR A, et al. Evolution of tebuconazole residues through the winemaking process of mencia grapes[J]. *Food Chemistry*, 2009, 117(3): 529-537.
- [58] TSIROPOULOS N G, MILIADIS G E, LIKAS D T, et al. Residues of spiroxamine in grapes following field application and their fate from vine to wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(26): 10091-10096.
- [59] 袁玉伟, 王静, 叶志华. 食品中农药残留的膳食暴露与累积性暴露评估研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(1): 374-378.
- [60] 陈夏, 李江华. 食品安全风险分析在农药残留标准制定中的应用探讨[J]. *食品科学*, 2010, 31(19): 430-434.
- [61] MENARD C, HERAUD F, NOUGADERE A, et al. Relevance of integrating agricultural practices in pesticide dietary intake indicator[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46(10): 3240-3253.
- [62] CALDAS E D, TRESSOU J, BOON P E. Dietary exposure of Brazilian consumers to dithiocarbamate pesticides-a probabilistic approach[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(9): 1562-1571.
- [63] 赖珏琼, 田子华, 潘康标, 等. 烹调因子在农药残留膳食暴露评估中应用[J]. *中国公共卫生*, 2009, 25(4): 402-404.
- [64] POULSEN M E, HANSEN H K, SLOTH J J, et al. Survey of pesticide residues in table grapes: determination of processing factors, intake and risk assessment[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2007, 24(8): 886-895.
- [65] SIDORENKO Y. Assessment of rare dietary risks based on analysis of food combinations[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49(5): 1160-1166.
- [66] 王明明, 龚艳, 陈浩, 等. 吡虫啉在番茄中的残留动态及残留去除方法[J]. *食品科学*, 2010, 31(19): 133-136.