

双孢菇加工工艺中多菌灵等3种农药残留的控制

欧阳全兴¹, 傅红^{1,2,*}, 郑俊超³, 洪亚鸿⁴, 叶秀云^{1,2}, 李梦琪¹, 张翠平¹

(1.福州大学生物科学与工程学院, 福建 福州 350108; 2.福州大学福建省海洋酶工程重点实验室, 福建 福州 350108;
3.漳州出入境检验检疫局, 福建 漳州 363100; 4.福建紫山集团股份有限公司, 福建 漳州 363119)

摘 要: 采用液相色谱-串联质谱法检测4种双孢菇加工工艺产品中的多菌灵、乙霉威和咪鲜胺3种农药残留, 并分析降低3种农药残留的关键工艺步骤和参数。结果表明, 对多菌灵等3种农药的去除率从大到小依次为罐头、盐渍、速冻和冷冻干燥工艺, 其相对残留率范围为3.4%~11.7%、11.5%~22.3%、61.5%~86.1%和150.4%~152.3%。罐头工艺中, 清洗和加热是降低3种农药残留的关键步骤, 用Na₂CO₃溶液浸泡清洗25 min具有最佳降低效果, 多菌灵去除率可达37.2%; 延长预煮时间能够提高3种农药的实际去除率, 14 min预煮使多菌灵、乙霉威和咪鲜胺的去除率分别达到22.0%、15.9%和17.1%。

关键词: 双孢菇; 加工; 控制; 多菌灵; 农药残留

Control of Three Pesticide Residues during *Agaricus bisporus* Processing

OUYANG Quanxing¹, FU Hong^{1,2,*}, ZHENG Junchao³, HONG Yahong⁴, YE Xiuyun^{1,2}, LI Mengqi¹, ZHANG Cuiping¹

(1. College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
2. Fujian Provincial Key Laboratory of Marine Enzyme Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
3. Zhangzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangzhou 363100, China;
4. Fujian Zishan Group Co. Ltd., Zhangzhou 363119, China)

Abstract: Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was used to determine three pesticide residues including carbendazim, diethofencarb and prochloraz in four different processed products of *Agaricus bisporus*. Meanwhile, the key process and parameters for reducing pesticide residues were analyzed. The results showed that the percentage removal of three pesticide residues by different processing methods were in the following decreasing order: canning > salting > quick freezing > freeze drying, and the residual levels of pesticides in these processed products were in the ranges of 3.4%~11.7%, 11.5%~22.3%, 61.5%~86.1% and 150.4%~152.3% respectively. Washing and heating were the key steps for reducing 3 pesticide residues in canned products. Soaking in Na₂CO₃ solution for 25 minutes was the most effective among these processing treatments, resulting in 37.2% removal of carbendazim. The percentage removal of three pesticides were increased by increasing precooking time, which were 22.0%, 15.9%, and 17.1%, respectively after precooking for 14 minutes.

Key words: *Agaricus bisporus*; processing; control; carbendazim; pesticide residue

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720045

中图分类号: TS255

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2017)20-0306-06

引文格式:

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.
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720045. <http://www.spkx.net.cn>

OUYANG Quanxing, FU Hong, ZHENG Junchao, et al. Control of three pesticide residues during *Agaricus bisporus* processing[J]. Food Science, 2017, 38(20): 306-311. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720045. <http://www.spkx.net.cn>

多菌灵、乙霉威和咪鲜胺是3种高效低毒的新型广谱咪唑类杀菌剂, 也是我国食用菌种植中最常用的农

药, 它们可从土壤中或直接喷洒进入蔬菜和作物体内, 因此在双孢菇食品的加工产品中常常被检出, 并通过食

收稿日期: 2016-12-02

基金项目: 福建省高校产学研合作项目(2016Y4010)

作者简介: 欧阳全兴(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测。E-mail: nastqx@126.com

*通信作者: 傅红(1970—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食用油脂和蛋白质科学与工程、食品安全的评价与检测。

E-mail: fuhong7766@126.com

物链进入人体而导致组织病变^[1-3]。2012年,由于美国在巴西橙汁中检出多菌灵残留超标并继而全面停止相关产品的进口,中国双孢菇的外销食品包括罐头产品、冻干产品和速冻产品的出口受到限制,导致我国食用菌生产和出口贸易额急剧下降^[4]。因此,如何有效地降低和控制双孢菇及其制品中多菌灵等常用农药的残留成为一个亟待解决的问题。目前,有关上述农药降解研究多局限于它们在土壤、植物中的降解途径及影响因子^[5-10],或是在各类果蔬产品贮藏期的残留降解等方面^[11-12],但是对于它们在食品加工过程中的变化及控制却鲜有研究。许多研究已表明,食品加工参数对农产品中的农药残留水平具有重要影响^[13-16],因此,本研究采用液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)法作为检测手段,以罐头、速冻、真空冷冻干燥和盐渍4种常见的双孢菇加工产品为例,研究不同的生产加工工艺对多菌灵、乙霉威和咪鲜胺3种农药残留的影响,并进一步研究分析双孢菇罐头加工工艺中控制多菌灵、乙霉威和咪鲜胺3种农药残留的关键因素,以期为进一步的农药残留控制的工艺改进提供一定基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜双孢菇(*Agaricus bisporus*)由福建省龙海市双孢菇培养基地提供。

多菌灵(可湿性粉剂) 上海悦联化工有限公司;
咪鲜胺锰盐(可湿性粉剂) 德国拜耳公司;灰霉克星(可湿性粉剂) 福建绿波化工有限公司;多菌灵、咪鲜胺、乙霉威标准品(纯度99%) 农业部环境保护科研监测所;乙腈(色谱纯) 德国Meker公司。

1.2 仪器与设备

1200高效液相色谱仪 美国Agilent公司;API4000串联四极杆质谱仪 美国AB公司;3K15高速冷冻离心机 德国Sigma公司;T25高速分散机 德国IKA公司;MG-2200氮吹仪 日本理化器械株式会社。

1.3 方法

1.3.1 双孢菇加工工艺

4种双孢菇产品,依次为罐头、速冻、真空冷冻干燥和盐渍产品,参照福建省紫金集团股份有限公司的相关产品实际生产流程及工艺条件加工。

1.3.1.1 罐头工艺

原料→清洗→真空护色→预煮→漂洗→装罐→灌汤→封口→杀菌

1.3.1.2 速冻工艺

原料→护色→漂洗→热烫→冷却→沥干→称质量→速冻→装袋→冻藏

1.3.1.3 真空冷冻干燥工艺

原料→清洗→护色→切片→冻结→干燥→真空包装

1.3.1.4 盐渍工艺

原料→护色→漂洗→预煮→冷却→盐渍→保藏

1.3.1.5 主要工艺参数

双孢菇食品的关键加工步骤包括清洗、真空护色、预煮、杀菌、速冻、冻结等,工艺参数详见表1。

表1 双孢菇食品的加工工艺参数

Table 1 Processing parameters of *Agaricus bisporus* products

工艺	参数
清洗/漂洗	流动自来水处理10 min
护色/真空护色	质量分数0.03%焦亚硫酸钠溶液处理4 min, 真空度0.08 MPa
预煮/热烫	质量分数0.1%柠檬酸溶液, 沸水浴预煮8~12 min, 沸水浴热烫4 min
杀菌	127℃维持10 min, 总杀菌时间不超过1 h
速冻	-35℃
冻结	-80℃处理8 h

1.3.2 采样方法^[17-18]

1.3.2.1 4种不同工艺产品的取样

将预制的均匀阳性样品按1.3.1节的4种工艺方法进行加工,分别在原料和成品处5点梅花取样约1 kg,再按四分法取约500 g于保鲜袋中待测,每个点平行测5次($n=5$)。

1.3.2.2 罐头加工点取样

罐头工艺对3种农药去除效果明显,因此,对其关键工序进行详细取样。将预制的均匀阳性样品按罐头工艺方法进行加工,分别在原料、清洗、真空护色、预煮、漂洗、灭菌工序上,采用5点梅花取样约1 kg,再按四分法取约500 g于保鲜袋中待测,每个点平行测5次($n=5$)。

1.3.3 双孢菇清洗处理

1.3.3.1 自来水流槽清洗处理

在流槽中注入10 L自来水,并保持适当且稳定的流量,取3 kg阳性样本双孢菇入流槽清洗,分别在清洗5、10、15、20、25 min后均匀取样约500 g,待测。

1.3.3.2 Na_2CO_3 溶液浸泡处理

在清洁水池中加入10 L自来水,并加入100 g无水碳酸钠粉末,搅拌溶解,制得0.01 g/mL的 Na_2CO_3 溶液,取3 kg阳性样本双孢菇放入其中,分别在浸泡5、10、15、20、25 min后均匀取样约500 g,过清水后沥干,待测。

1.3.3.3 臭氧水浸泡处理

在清洁水池中加入10 L自来水,并通入臭氧,待臭氧发生器工作20 min后,水中臭氧浓度稳定在0.5 mg/L以上,取3 kg阳性样本菇放入臭氧水中浸泡,分别在浸泡5、10、15、20、25 min后均匀取样约500 g,过清水沥干后,待测。

1.3.3.4 超声波清洗处理

超声波清洗器中加入10 L自来水,设定超声功率

400 W, 频率40 kHz, 取3 kg阳性样本菇放入其中, 分别在超声5、10、15、20、25 min后均匀取样约500 g, 过清水沥干后, 待测。

1.3.4 双孢菇预煮处理

取5 kg新鲜阳性样本双孢菇放入蒸汽夹层锅过沸水浴, 分别在0、6、8、10、12 min后均匀取样约500 g, 沥干, 待测。

1.3.5 LC-MS/MS参数

根据本研究的前期研究结果, 样品前处理采用QuEChERS样品前处理方法^[19], 色谱条件及质谱参数: 色谱柱: Waters Atlantis® T3 (2.1 mm×150 mm, 3 μm); 流动相A: 乙腈, 流动相B: 5 mmol/L乙酸铵溶液 (含体积分数0.1%甲酸); 流速0.2 mL/min; 柱温30 ℃; 进样量10 μL, 梯度洗脱程序见表2。

表2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program

时间/min	体积分数/%	
	A乙腈	B 0.1%甲酸-5 mmol/L乙酸铵溶液
0~15	40	60
15~20	95	5
20~30	40	60

质谱采用电喷雾离子源, 正离子扫描, 多反应监测模式; 碰撞气压力34 475 Pa; 气帘气压力137 900 Pa; 喷雾气与辅助加热器压力均为379 225 Pa; 离子化电压5 500 V; 离子源温度500 ℃, 设置多菌灵等3种化合物的离子对、保留时间、碎裂电压、碰撞能量等参数^[20-21]。

1.4 数据处理

根据本研究前期的大量实验测量得出双孢菇罐头的物料质量衡算数据 (各工艺点物料质量相比原物料的质量变化百分比), 如表3所示。根据物料衡算表作出质量补偿分析, 计算3种杀菌剂在清洗和预煮过程中的实际去除率。

表3 双孢菇罐头工艺的物料质量衡算

Table 3 Mass balance for canned *Agaricus bisporus*

工艺点	物料质量衡算百分比/%
原料清洗	+ (3.76±0.3)
真空护色	+ (25.8±0.4)
预煮	- (38.9±0.6)
振动漂洗	- (39.1±0.7)
灭菌	- (38.2±0.5)

注: +.相比原物料的质量增加百分数; -.相比原物料的质量减少百分数。

相对残留率和实际去除率计算如式 (1)、(2) 所示:

相对残留率/% = $\frac{c_{A1}}{c_{A2}} \times 100$ (1)

实际去除率/% = $\frac{c_{B1} \times (1+K_1) - c_{B2} \times (1+K_2)}{c_{B1} \times (1+K_1)} \times 100$ (2)

式中: c_{A1} 为成品农药残留量; c_{A2} 为原料初始农药残留量; c_{B1} 为处理前农药残留量; c_{B2} 为处理后农药残留量; K_1 、 K_2 为该工艺点物料质量衡算百分比/%。

2 结果与分析

2.1 LC-MS/MS方法的添加回收率和检出限

采用LC-MS/MS对多菌灵、乙霉威和咪鲜胺进行分析检测, 得到多菌灵、乙霉威和咪鲜胺的线性方程分别为 $Y_1=75\,800X_1+55\,000$ ($R=0.999\,0$)、 $Y_2=47\,700X_2-29\,600$ ($R=0.999\,1$)和 $Y_3=60\,200X_3+3\,270$ ($R=0.999\,3$), 线性关系良好。方法检出限按 R_{SN} 为3进行计算, LC-MS/MS方法的添加回收率和检出限见表4。相关数据显示LC-MS/MS对3种杀菌剂的检测是灵敏、高效和准确的。

表4 LC-MS/MS方法的添加回收率和检出限

Table 4 Average recoveries and detection limits of LC-MS/MS for three pesticides

检测项目	添加水平/(μg/kg)	平均回收率/%	变异系数/%	检出限/(μg/kg)
多菌灵	10	92.3	4.1	0.08
	50	96.5	3.2	
	200	98.7	2.6	
乙霉威	10	81.5	3.7	0.3
	50	86.4	4.3	
	200	89.3	2.5	
咪鲜胺	10	97.4	2.8	0.14
	50	101.6	3.6	
	200	104.1	2.3	

2.2 4种双孢菇加工工艺对3种农药残留的影响

分别对4种双孢菇加工产品罐头、盐渍、速冻和冷冻干燥制品的多菌灵、乙霉威和咪鲜胺3种农药残留进行分析, 结果如图1所示。

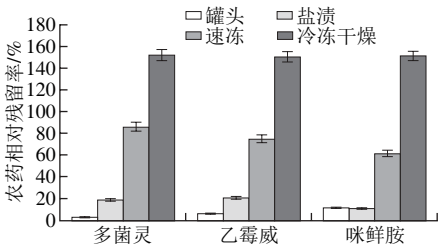


图1 4种不同工艺双孢菇产品的农药相对残留率

Fig. 1 Relative residual levels of pesticides in 4 processed products of *Agaricus bisporus*

图1结果表明, 4种不同的双孢菇工艺对多菌灵等3种农药去除率的由大到小依次为罐头、盐渍、速冻和冷冻干燥工艺。其中, 罐头产品中3种农药的残留量均为最小, 多菌灵的相对残留率为3.4%, 乙霉威的相对残留率为6.4%, 咪鲜胺的相对残留率11.7%。3种农药的相对残

留率范围其次为盐渍工艺的11.5%~22.3%和速冻工艺的61.5%~86.1%；而冷冻干燥工艺中，3种农药的相对残留率最高，范围为150.4%~152.3%，这是因为冷冻干燥工艺能够将双孢菇含水量降至2%以下，导致农药残留量上升。

2.3 双孢菇罐头加工过程中3种农药残留的变化

针对3种农药残留最少的双孢菇罐头产品，分析检测罐头工艺中的关键加工步骤，包括原料的振动清洗、真空护色、预煮、漂洗和灭菌工艺对农药残留的影响，结果如图2所示。

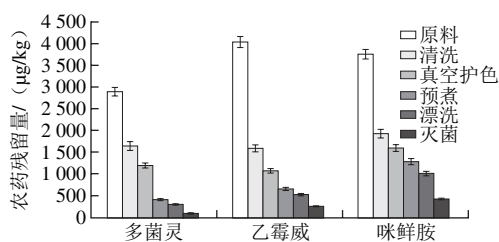


图2 双孢菇罐头加工过程对3种农药残留量变化的影响

Fig. 2 Effect of processing steps on pesticide residual levels in canned *Agaricus bisporu*

由图2可以看出，3种农药残留量在罐头加工过程中均呈总体下降趋势。首先，在原料振动清洗阶段，3种农药残留量几乎降低了一半，其中多菌灵降低42.7%，乙霉威降低60.6%，咪鲜胺降低48.5%，显示清洗步骤可以极大地降低双孢菇表面附着的农药残留。其次，在真空护色阶段，通过负压排空补水过程3种农药进一步降低，降低范围为9.0%~15.8%。预煮和灭菌步骤中，3种农药残留量又出现较明显的下降，预煮和灭菌步骤使3种农药残留的降低范围分别为8.3%~27.4%和6.6%~15.4%，其中，预煮过程中多菌灵降低最明显，高达27.4%，这是因为内吸于双孢菇的多菌灵在酸性环境中可以形成水溶性盐^[22]，在真空护色、预煮过程中被大部分洗脱在预煮液中。清洗和蒸煮过程是3种农药降低最显著的步骤。

2.4 不同清洗方法对3种农药去除率的影响

由于清洗是去除多菌灵等农药的有效方式，因此进一步考察包括自来水、超声波、臭氧水和 Na_2CO_3 溶液4种不同的清洗方式对农药残留的影响，其中双孢菇样品中多菌灵、乙霉威和咪鲜胺3种农药的初始含量分别为367.4、96.5、221.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

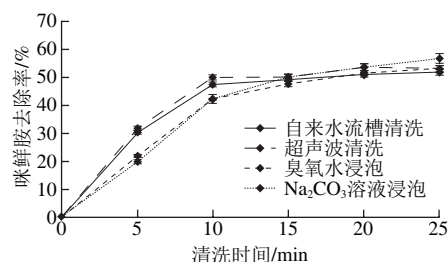
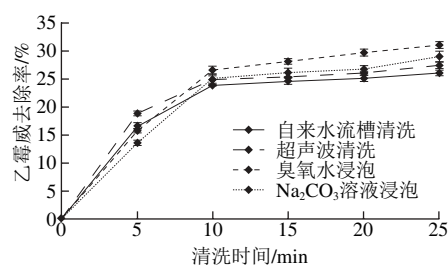
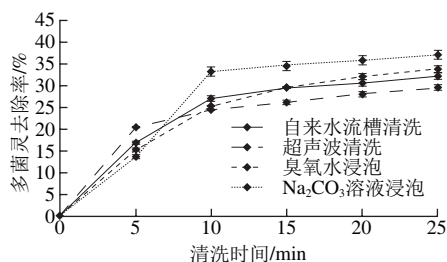
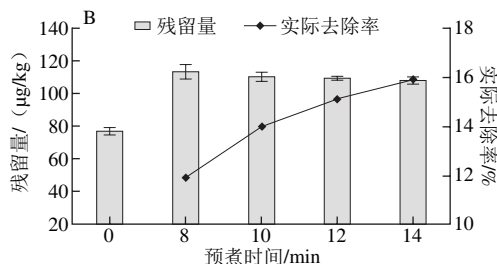
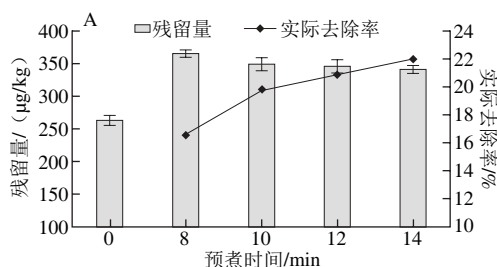


图3 不同清洗方式对3种农药的去除率

Fig. 3 Effects of different washing methods on the removal of three pesticides

由图3可知，随着清洗时间的延长，4种清洗方式对多菌灵等3种农药的去除率逐渐升高，且在10 min后去除率趋于平缓。以多菌灵为例，当清洗时间为较短的5 min时，农药残留的去除率按照从大到小的排列顺序依次为超声波清洗（20.4%）、自来水流槽清洗（16.9%）、臭氧水浸泡（15.3%）、 Na_2CO_3 溶液浸泡（13.8%）；当清洗时间延长至25 min时，4种清洗方式的去除率依次为 Na_2CO_3 溶液浸泡（37.2%）、臭氧水浸泡（33.9%）、自来水流槽清洗（32.2%）、超声波清洗（29.6%），其中 Na_2CO_3 溶液清洗时间较长时效果最佳。

2.5 预煮时间对3种农药残留的影响



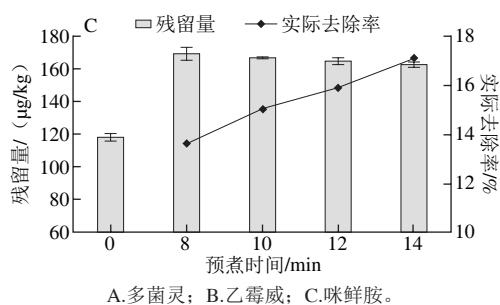


图4 预煮处理时间对3种农药残留的影响

Fig. 4 Effect of precooking time on pesticide residual levels

由图4可知,多菌灵等3种农药可在预煮等热加工步骤进一步降低。虽然在预煮阶段样品残留量均不同程度上升,但实际去除率的升高更加直观地表明了预煮过程对多菌灵的去除效果,随着预煮时间的延长,多菌灵的实际去除率逐渐升高,10 min后的去除率可达到19.8%,12 min和14 min时的去除率分别为20.9%、22.0%;乙霉威和咪鲜胺的农药残留量及实际去除率,随预煮时间的变化趋势与多菌灵基本一致,残留量先升后降,实际去除率逐渐升高且增速放缓,14 min后乙霉威的实际去除率达到15.9%,咪鲜胺的实际去除率达到17.1%。以上结果说明,预煮加热时间的延长可以有效地降低3种农药的残留。

3 讨论

罐头工艺对3种农药的去除率略高于盐渍工艺,可能是因为127℃的高温蒸汽杀菌破坏多菌灵等3种农药的稳定性,导致其降解。多菌灵和乙霉威属于氨基甲酸酯类杀菌剂,相关资料显示^[23-25],氨基甲酸酯类农药在高温下易分解,在酸碱条件下容易水解,且其代谢产物的毒性一般比母体化合物小,其中,氨基甲酸酯的酯键可以经水解很快生成二氧化碳和甲胺,而酚基团可以与葡萄糖酸等结合排出。王瑞清等^[26]的研究表明,多菌灵在常压蒸汽灭菌30 h后,降解率可以达到87.92%,说明持续长时间的热处理过程会破坏多菌灵的稳定性,而乙霉威和咪鲜胺的熔点低于多菌灵^[22,27],热稳定性更差。研究表明,多菌灵降解的主要代谢产物为2-氨基-苯并咪唑和水溶性甾合物^[28],2-氨基-苯并咪唑的毒性低于多菌灵^[29],而水溶性甾合物容易被排出体外^[30],因此,多菌灵在杀菌过程中可能存在的降解是有利的。咪鲜胺降解的代谢产物主要有3种,其中,初级代谢产物BTS44595和BTS44596毒性比母体低,而次级代谢产物BTS45186毒性远大于母体^[31],因此,咪鲜胺在杀菌过程中可能存在的降解具有一定的风险。罐头工艺和盐渍工艺对3种农药的去除率明显高于速冻工艺,这可能跟预煮(热烫)时间有关,足够长的预煮时间能使内吸和附着于双孢菇表面的大部分农药被充分洗脱于预煮液中。相关资料显示,多菌灵在酸性环境中形成可溶性盐而溶解在酸性水

合液中,而乙霉威和咪鲜胺在酸性条件下表现出不稳定性^[22,27],真空护色过程中焦亚硫酸钠的酸性环境可能是导致3种农药残留降低的原因。当浸泡时间为5 min时,超声波清洗和自来水流槽清洗效果比臭氧水浸泡和 Na_2CO_3 溶液浸泡好,反之,当浸泡时间为25 min时,臭氧水浸泡和 Na_2CO_3 溶液浸泡效果比超声波清洗和自来水流槽清洗好,这可能是因为超声与流动水所提供的物理清洗方式更有利于快速清除初期黏附在作物表面的农药,而 Na_2CO_3 溶液与臭氧水具有化学清除效果^[32-35],但过程相对缓慢。

4 结论

4种双孢菇生产工艺对多菌灵、乙霉威和咪鲜胺3种农药的去除率从大到小依次为罐头、盐渍、速冻和冷冻干燥工艺,其相对残留率范围分别为3.4%~11.7%、11.5%~22.3%、61.5%~86.1%和150.4%~152.3%。研究表明,罐头产品工艺中清洗和加热是降低农药残留的关键步骤,和清水清洗、超声清洗及臭氧清洗相比,25 min的 Na_2CO_3 溶液浸泡清洗具有最佳清洗效果。预煮时间延长至14 min时3种农药的实际去除率增加。因此,可以通过清洗及加热等工艺的改进进一步降低双孢菇罐头中多菌灵等3种农药的残留。

参考文献:

- [1] REISINGER K, SZIGETI J, VARNAGY L. Determination of carbendazim residues in the eggs, liver and pectoral muscle of Japanese quail (*Coturnix coturnix japonica*)[J]. Acta Veterinaria Hungarica, 2006, 54(1): 127-133. DOI:10.1556/AVet.54.2006.1.13.
- [2] AKBARSHA M A, KADALMANI B, GIRIJA R, et al. Spermatotoxic effect of carbendazim[J]. Indian Journal of Experimental Biology, 2001, 39(9): 921-924.
- [3] SINGHAL L K, BAGGA S, KUMAR R, et al. Down regulation of humoral immunity in chickens due to carbendazim[J]. Toxicology in Vitro, 2003, 17(5/6): 687-692. DOI:10.1016/S0887-2333(03)00103-6.
- [4] 美国宣布全面暂停进口橙汁[EB/OL]. (2012-01-13)[2016-11-04]. <http://news.163.com/12/0113/14/7NLG74TG0001121M.html>.
- [5] 肖文丹, 杨肖娥, 李廷强. 多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3983-3989.
- [6] LI X H, ZHOU Q X, WEI S H, et al. Adsorption and desorption of carbendazim and cadmium in typical soils in northeastern China as affected by temperature[J]. Geoderma, 2011, 160(3/4): 347-354.
- [7] INGERSLEV F, TORANG L, LOKE M L, et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. Chemosphere, 2001, 44(4): 865-872. DOI:10.1016/S0045-6535(00)00479-3.
- [8] 崔淑华, 王开运, 钱家亮, 等. 噻霉胺和乙霉威在大葱中的残留消解动态[J]. 农药学报, 2010, 12(2): 195-200. DOI:10.3969/j.issn.1008-7303.2010.02.14.
- [9] 乔琳, 侯红敏, 朱爱东, 等. 咪鲜胺在小麦田中的残留消解与膳食风险评估[J]. 现代农药, 2015, 14(3): 43-46. DOI:10.3969/j.issn.1671-5284.2015.03.013.

- [10] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 咪鲜胺在人参和土壤中的残留动态及安全性评价[J]. 东北农业大学学报, 2014, 45(3): 25-30. DOI:10.3969/j.issn.1005-9369.2014.03.005.
- [11] 李海飞, 聂继云, 徐国锋, 等. 多菌灵在柑橘、香蕉和芒果贮藏期的残留降解[J]. 江苏农业学报, 2010, 26(2): 415-419. DOI:10.3969/j.issn.1000-4440.2010.02.035.
- [12] 李天秀, 王跃进, 刘波, 等. 咪鲜胺在鸭梨果体上的残留分析与降解动态研究[J]. 华南农业大学学报, 2010, 31(2): 36-39.
- [13] 袁玉伟. 加工过程对农产品中农药残留的影响[J]. 农药质量标准, 2003(6): 38-41.
- [14] 崔新仪, 王大宁, 储晓刚, 等. 食品加工过程对食品中的农药残留的影响[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 370-372. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.03.091.
- [15] 孙蕊, 张海英, 李红卫, 等. 物理技术降解农产品农药残留的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 118-128. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2013.08.024.
- [16] 袁玉伟, 张志恒, 叶志华, 等. 加工操作对甘蓝中农药残留影响及膳食暴露评估[J]. 中国食品学报, 2009, 9(6): 175-181.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 随机数的产生及其在产品质量抽样检验中的应用程序: GB/T 10111—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 3-10.
- [18] 农业部. 绿色食品产品抽样准则: NY/T 896-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 2-4.
- [19] 魏畅. 蘑菇在加工及储藏过程中农药残留的研究[D]. 福州: 福州大学, 2015: 12-21.
- [20] 王连珠, 周昱, 陈泳, 等. QuEChERS样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中66种有机磷农药残留量方法评估[J]. 色谱, 2012, 30(2): 146-153. DOI:10.3724/SP.J.1123.2011.10012.
- [21] 黄何何, 郑向华, 董健, 等. QuEChERS-HPLC-MS/MS法同时测定果蔬中21种农药残留[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2013, 42(4): 424-428.
- [22] 张洪昌, 李星林, 赵春山. 农药质量鉴别[M]. 北京: 金盾出版社, 2014: 203-204.
- [23] 夏云生, 包德才. 食品理化检验技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2014: 144-146.
- [24] 王连生. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 350-354.
- [25] 李建政. 环境毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 142-144.
- [26] 王瑞清, 严俊杰, 黎志银, 等. 食用菌栽培料中的农药在常压灭菌过程中的分解规律研究[J]. 食用菌菌, 2016(4): 239-241.
- [27] 顾学斌, 王磊, 马振瀛. 抗菌防腐技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 14-15.
- [28] 江树人, 弗朗茨·米勒. ^{14}C -多菌灵在棉苗植株内的吸收、传导、分布和代谢研究[J]. 中国农业大学学报, 1987, 8(1): 103-111.
- [29] 郇志博, 罗金辉. 多菌灵及其杂质和代谢物对赤子爱胜蚯蚓的急性毒性和遗传毒性[J]. 热带农业科学, 2014, 34(10): 78-81. DOI:10.3969/j.issn.1009-2196.2014.10.018.
- [30] 李俊锁. 兽药残留分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 6-7.
- [31] 龚道新. 咪鲜胺及其制剂和主要代谢物对三叶浮萍生长的影响[C]//第二届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 昆明: 中国农业生态环境保护协会, 农业部环境保护科研监测所, 2007: 86-90.
- [32] 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.
- [33] HU J Y, MORITA T, MAGARA Y, et al. Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals[J]. Water Research, 2000, 34(8): 2215-2222. DOI:10.1016/S0043-1354(99)00385-1.
- [34] ONG K C, CASH J N, ZABIK M J, et al. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce[J]. Food Chemistry, 1996, 55(2): 153-160. DOI:10.1016/0308-8146(95)00097-6.
- [35] BOURGIN M, ALBET J, VIOLLEAU F. Study of the degradation of pesticides on loaded seeds by ozonation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 1004-1012. DOI:10.1016/j.jece.2013.08.015.