

噻菌灵对荔枝贮藏保鲜的效果及残留量研究

鞠 荣, 徐汉虹, 杨晓云

(农药与化学生物学教育部重点实验室, 华南 农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642)

摘要:探讨了噻菌灵(TBZ)对荔枝 *Litchi chinensis* Sonn. 贮藏保鲜的效果. 结果表明: 用质量浓度为 1 000 和 5 000 mg/L 的 TBZ 处理不同品种的荔枝, 在 4 °C 低温下贮藏 4 周, 好果率在 80% 左右, TBZ 浓度增加, 保鲜效果提高. 残留量研究发现, TBZ 在荔枝果皮上残留量较高, 在荔枝果肉内的残留量较低. 1 000 mg/L 的 TBZ 处理, 荔枝果皮中的残留量在 30 mg/kg 左右, TBZ 可由果皮逐渐向果肉内渗透, 果肉内的残留量约为 0.3 mg/kg, 约为果皮上最初残留量的 1%. 据 FAO/WHO 规定的 TBZ 每日允许摄入量(ADI)为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, 推荐 TBZ 在果肉中的最大允许残留量(MRL)为 0.5 mg/kg. TBZ 的使用质量浓度为 1 000 mg/L, 安全间隔期为 2 周.

关键词: 噻菌灵; 荔枝; 贮藏保鲜; 残留分析

中图分类号: S482.294

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2005)01-0110-05

The storage performance of litchi fruits following treatments with thiabendazole and residues of the fungicide

JU Rong, XU Han-hong, YANG Xiao-yun

(The Key Lab of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Lab of Insect Toxicology,
South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The storage response of litchi fruit (*Litchi chinensis* Sonn.) was investigated over 4 weeks at 4 °C after treatment with thiabendazole (TBZ) at 1 000 and 5 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. As a result, the rate of good fruits was about 80 %. The residues of TBZ were measured in the peel and pulp of litchi fruits respectively. The concentration of TBZ in the peel was about $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ when treated with TBZ of $1 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, greatly higher than that in the pulp about $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The maximum residue limit of TBZ should be $0.5 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ in pulp and the safe interval period should be 2 weeks when treated with TBZ of about $1 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ according to ADI of TBZ from FAO or WHO.

Key words: thiabendazole; litchi fruit; storage performance; residue analysis

荔枝是原产我国南方的亚热带名果, 由于其独特的色、香、味, 而深受人们的喜爱, 素有“中华之珍果”的美称, 是我国在国际市场上最有竞争力的水果之一^[1]. 只是它成熟于盛夏高温季节, 加上果实结构特殊, 代谢旺盛, 因而采收后极易腐烂变质, 致使荔枝的贮藏保鲜显得尤为重要. 在低温下, 结合化学药剂抗菌防腐是当前常用的贮藏保鲜方法, 但化学保鲜剂的残毒问题愈来愈引起人们的重视. 噻菌灵

(thiabendazole, TBZ), 又名特克多, 是荔枝贮藏保鲜常用的化学保鲜剂, 对荔枝霜疫霉菌和酸腐病菌有较强的抑制作用, 能透过果皮角质层, 扑灭初期感染的病菌^[2]. TBZ 应用广泛, 不仅可用作蔬菜杀菌剂、水果防腐保鲜剂, 还可用作牲畜体内的驱虫剂, 造成蔬菜、水果、畜肉及禽蛋中都不同程度地受到 TBZ 的污染, 增加了与人体接触的机会, 其造成的农药残留已不容忽视. 本文研究了不同的 TBZ 使用浓

度对荔枝贮藏保鲜效果的影响,并检测了 TBZ 在不同品种荔枝上的残留量及其消解动态,为 TBZ 的安全合理应用提供理论基础,为生产实践提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 材料的选取和处理

选取妃子笑、黑叶、糯米糍 3 个不同品种的荔枝果实,近八成熟,大小统一,色泽均匀,无虫害、病害和损伤.每一品种的荔枝果实,分为 3 组,每组 50 个.用 $w=50\%$ 的 TBZ 胶悬剂配制的药液分别作如下处理:第 1 组在含 TBZ 有效成分 $1\,000\text{ mg/L}$ 的冰水溶液中浸泡 3 min;第 2 组在含 TBZ 有效成分 $5\,000\text{ mg/L}$ 的冰水溶液中浸泡 3 min;第 3 组在不加药剂的冰水溶液中浸泡 3 min(对照).各组荔枝处理后在低温下沥干,封入 $0.24\sim0.25\text{ mm}$ 聚乙烯薄膜袋中,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温,相对湿度 $85\%\sim90\%$ 条件下贮藏.每个处理设置 3 个重复.

1.2 TBZ 的防腐保鲜效果试验

处理后的荔枝低温下贮藏 30 d 后取出,检查荔枝果实腐烂程度,包括冷害、腐烂、褐变等可见指标.统计一级果和二级果所占同一处理总果数的百分率,评价 TBZ 的防腐保鲜效果.一级果是指色泽良好,无裂痕,无腐烂,无病虫害、药害及冻害,二级果次于一级,但仍保持本品种果实的基本特征,仍有商品价值者.

1.3 TBZ 残留量检测

1.3.1 仪器与试剂 惠普 1100 高效液相色谱仪;岛津紫外-可见分光光度计;组织捣碎机;超声波发生器;真空旋转蒸发仪. 50% TBZ 胶悬剂(瑞士先正达作物保护有限公司生产);噻菌灵标准品(99.5%);甲醇(色谱纯);蒸馏水(二次蒸馏);氨水;乙酸乙酯(分析纯);无水硫酸钠.

1.3.2 试验方法 称取荔枝果皮 10.0 g 于组织捣碎机中,加 50 mL 乙酸乙酯捣碎提取 2 min,提取液经无水硫酸钠吸水过滤转入 500 mL 烧瓶中,残渣再用 50 mL 的乙酸乙酯超声波提取 1 次,合并提取液于烧瓶中,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 减压浓缩至近干,再用甲醇定容至 10 mL ,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,高效液相色谱法(HPLC)检测,进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$.荔枝果肉中 TBZ 残留量测定,称样量为 20.0 g ,定容 5 mL ,进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$,其他与果皮中的残留量检测方法相同.

1.3.3 检测条件 Hewlett Packard ODS Hypersil $5\text{ }\mu\text{m}$, $250\text{ mm}\times4\text{ mm}$ 不锈钢柱;柱温为室温;流动

相:甲醇+水+氨水,体积比为 $70:30:0.6$;流速: 1.0 mL/min ;检测波长: 300 nm .

1.3.4 最小检出量和最低检出质量分数确定 准确称取 0.01 g (精确至 $0.000\,1\text{ g}$)TBZ 标准品,用甲醇定容至 100 mL ,再逐级稀释,使其质量浓度分别为 10.0 、 5.0 、 1.0 、 0.5 、 0.2 和 $0.1\text{ }\mu\text{g/mL}$,取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 进样,在 1.3.3 所述 HPLC 条件下检测,确定最小检出量和最低检出质量分数.

1.3.5 回收率试验 未经 TBZ 处理的荔枝果皮 10.0 g ,果肉 20.0 g ,添加 TBZ 标准溶液,使果皮中 TBZ 质量分数分别为 1.0 、 10.0 、 $25.0\text{ }\mu\text{g/g}$,果肉中 TBZ 质量分数分别为 0.1 、 0.5 、 $2.0\text{ }\mu\text{g/g}$,按上述方法提取并检测,每个处理设置 5 个重复,计算平均回收率.

1.4 清水冲洗去除荔枝果皮上残留 TBZ 的试验

用 $5\,000\text{ mg/L}$ 的 TBZ 药液处理糯米糍荔枝,处理后即检测清水冲洗前和冲洗后 TBZ 残留量,分析清水冲洗对 TBZ 残留量变化的影响.贮藏 30 d 后,再次检测清水冲洗前后 TBZ 的残留量变化,分析清水冲洗引起的 TBZ 残留量变化.

2 结果与分析

2.1 TBZ 对荔枝保鲜效果

不同浓度 TBZ 药液处理的荔枝贮藏 30 d 后,统计一级果和二级果的百分率(即好果率)(图 1).妃子笑、黑叶、糯米糍 3 个荔枝品种,用 $1\,000\text{ mg/L}$ TBZ 处理,好果率分别为 69% 、 63% 、 76% ;用 $5\,000\text{ mg/L}$ 的 TBZ 处理,好果率分别为 80% 、 70% 、 84% ;对照的好果率仅为 40% 、 28% 、 48% .由此可见,噻菌灵具有显著的抗菌防腐效果,使用浓度增加,防腐保鲜效果提高,但提高幅度不大,经显著性检验(DMRT 法, $\alpha=0.05$)差异不显著(图 1).相比较而言,在同样贮藏条件下,糯米糍和妃子笑荔枝好果率高于黑叶,比较耐贮藏,黑叶荔枝则易于腐烂,这可能与黑叶易于感染致病菌有关.

2.2 TBZ 在荔枝果皮果肉中的残留动态

在荔枝贮藏期间,每隔 1 周取出测定 TBZ 残留量变化(图 2).2 种 TBZ 质量浓度下处理的荔枝,果皮中的残留量随时间的变化如图 2-a、2-c,从图中可以看出, TBZ 在荔枝果皮上的残留量较大, $1\,000\text{ mg/L}$ 的处理,妃子笑果皮上的 TBZ 残留量在 40 mg/kg 左右, $5\,000\text{ mg/L}$ 的处理, TBZ 残留量最初可达 120 mg/kg 以上.4 周后,残留量分别约为 30 和

80 mg/kg, 只降解了约 30%。由此可见, TBZ 性质稳定, 不易降解。同样的浓度处理, TBZ 在不同品种荔枝上残留量并不相同, 妃子笑果皮上的残留量最高,

糯米糍次之, 黑叶最低。分析认为, 这与果皮粗糙程度有关, 妃子笑果皮较粗糙, 比表面积大, 其上残留的 TBZ 浓度较高。

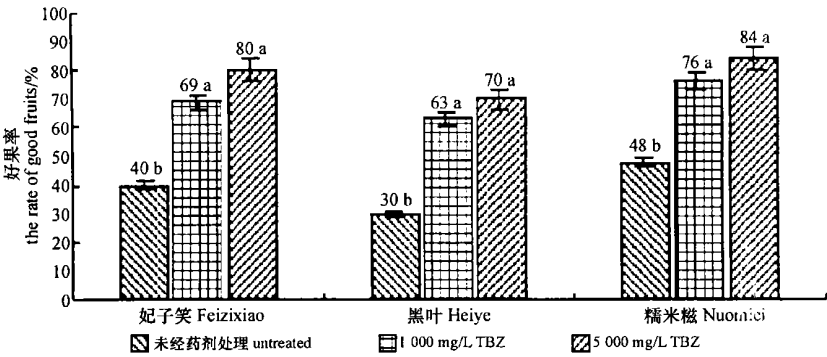


图 1 噻菌灵(TBZ)对荔枝的抗菌防腐效果

Fig. 1 The storage effect of litchi fruits treated with thiabendazole (TBZ)

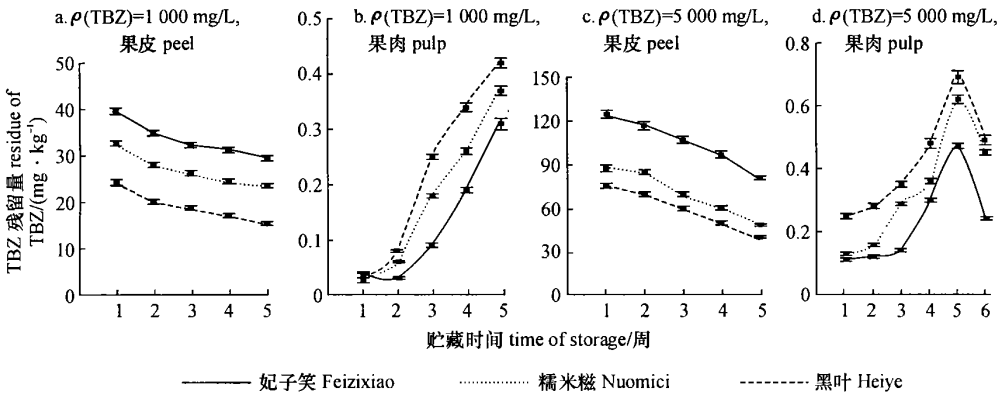


图 2 不同质量浓度噻菌灵(TBZ)在荔枝果皮果肉中的残留动态

Fig. 2 The variation of thiabendazole (TBZ) in peel or pulp of litchi fruits

荔枝果肉中 TBZ 残留量变化见图 2—b、2—d。随着贮藏时间的延长, TBZ 残留量升高。经 1 000 mg/L TBZ 处理的荔枝, 贮藏 4 周后, 妃子笑、黑叶、糯米糍果肉内 TBZ 的残留量达 0.31、0.42 和 0.37 mg/kg。经 5 000 mg/L TBZ 处理的荔枝, 果肉内的 TBZ 残留量先是增加, 而后下降, 贮藏至第 4 周时, 妃子笑、黑叶、糯米糍果肉内 TBZ 的残留量分别为 0.47、0.69 和 0.62 mg/kg, 至第 5 周, 变为 0.24、0.49 和 0.45 mg/kg。分析认为, 果肉中的 TBZ 残留量来自果皮上 TBZ 的渗透, 起初渗透的速率大于果肉中 TBZ 降解的速率, 因而残留量升高, 一段时间后变化相反, 残留量又降低。

分析 TBZ 由果皮向果肉内渗透的能力, 如表 1 所示。在此, 渗透能力以渗透率来表示, 即果肉中检测到的 TBZ 最大残留量与贮藏前荔枝果皮中 TBZ 最大残留量的比值。由表 1 可以看出, TBZ 向果肉

内的渗透与荔枝品种有关, TBZ 在妃子笑上的渗透最小, 在黑叶上的渗透最大, 但均不超过 2%。TBZ 处理浓度增加, 荔枝果皮上的残留量也会增加, 从而导致果肉内的 TBZ 残留量升高, 但渗透率没有增加。妃子笑荔枝果皮上的 TBZ 残留量最大, 而果肉中的残留量最小, 分析认为妃子笑果皮厚而粗糙, 因而不容易被 TBZ 所渗透。

2.3 清水冲洗对荔枝果皮上 TBZ 残留量的影响

如图 3 所示, 糯米糍荔枝用 5 000 mg/L 的 TBZ 处理后, 即刻检测果皮上的残留量为 66.9 mg/kg, 用清水冲洗后再检测果皮上 TBZ 残留量为 49.8 mg/kg, 下降了 25.6%。贮藏 30 d 后检测荔枝果皮中的 TBZ 残留量, 清水冲洗前为 51.8 mg/kg, 清水冲洗后为 48.4 mg/kg, 下降了 6.6%。由此可见, 贮藏后清水冲洗对残留的影响大大减小了, 分析认为贮藏期间 TBZ 向果皮内部渗透, 用清水冲洗难以清除。

表 1 噻菌灵(TBZ)在不同品种荔枝上由果皮向果肉内的渗透

Tab. 1 The penetration of thiabendazole (TBZ) from peel to pulp of litchi fruits						
荔枝品种 varieties of litchi	1 000 mg·L ⁻¹ 处理 treated with 1 000 mg·L ⁻¹			5 000 mg·L ⁻¹ 处理 treated with 5 000 mg·L ⁻¹		
	果皮 ¹⁾ peel /(μg·g ⁻¹)	果肉 ²⁾ pulp /(μg·g ⁻¹)	渗透率 rate of penetration/%	果皮 ¹⁾ peel /(μg·g ⁻¹)	果肉 ²⁾ pulp /(μg·g ⁻¹)	渗透率 rate of penetration/%
妃子笑 Feizixiao	39. 7	0. 31	0. 78	124. 4	0. 47	0. 37
糯米糍 Nuomici	32. 7	0. 37	1. 13	87. 5	0. 62	0. 71
黑叶 Heiye	24. 3	0. 42	1. 73	75. 6	0. 69	0. 91

1) 贮藏前的荔枝果皮中 TBZ 最大残留量; 2) 果肉中检测到的 TBZ 最大残留量

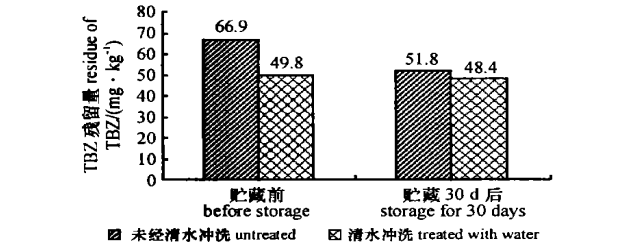


图 3 清水冲洗对荔枝果皮上的噻菌灵(TBZ)残留量的影响
Fig. 3 The variation of thiabendazole (TBZ) residue on the peel of litchi fruits treated with water

2. 4 方法灵敏度和准确度试验

最小检出量和最低检出质量分数的确定试验中,按 1. 3. 4 所述残留量测定方法,将 TBZ 标准储备液进行连续稀释后,进样 10 μL,据 2 倍噪音的峰响应值得出最小检出量为 0. 1 μg. 当荔枝果皮取样量为 10. 0 g,定容 10 mL,进样 10 μL 时,最低检出质量分数为 0. 10 mg/kg;当果肉取样量为 20. 0 g,定容 5 mL,进样 20 μL 时,最低检出质量分数为 0. 012 5 mg/kg. TBZ 高效液相色谱图见图 4、图 5.

回收率试验中,在空白荔枝果皮和果肉中分别设置 3 个添加浓度,每个添加浓度设置 5 个重复,按 1. 3 残留量测定方法检测,分析结果见表 2,回收率在 83. 5 %~92. 3 %,满足残留量测定要求.

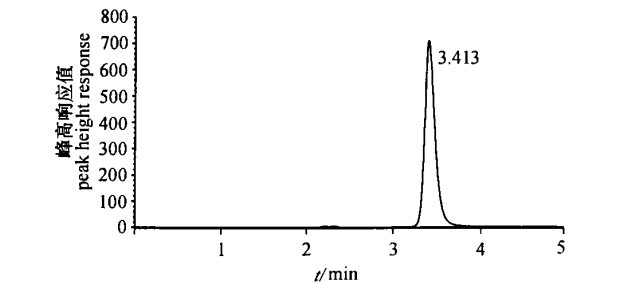


图 4 噻菌灵标准品高效液相色谱图(90 μg/mL)
Fig. 4 The chart of thiabendazole (90 μg·mL⁻¹) on HPLC

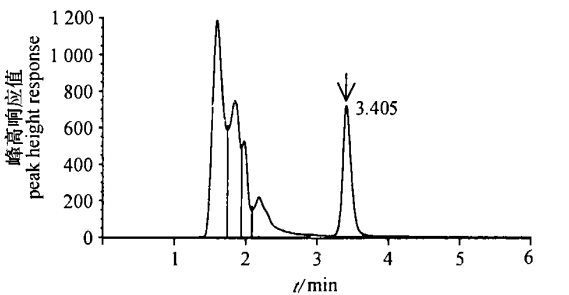


图 5 荔枝果皮提取液的高效液相色谱图
Fig. 5 The chart of thiabendazole in the extract of the peel of litchi fruit on HPLC

表 2 荔枝中添加噻菌灵(TBZ)回收试验

Tab. 2 The recoveries of thiabendazole (TBZ) in litchi fruits			
n = 5			
样品 sample	w(TBZ) /(μg·g ⁻¹)	回收率 rate of recovery/%	标准差 standard deviation/%
果皮 1 peel 1	1. 0	88. 9	3. 25
果皮 2 peel 2	2. 0	90. 2	2. 12
果皮 3 peel 3	10. 0	90. 4	3. 23
果肉 1 pulp 1	0. 1	83. 5	2. 47
果肉 2 pulp 2	0. 5	90. 4	3. 21
果肉 3 pulp 3	2. 0	92. 3	2. 32

3 讨论与结论

噻菌灵(TBZ)在柑橘、苹果、梨、草莓等果品中的残留量,国内外都有所研究^[3~5]. Schirra^[4]曾研究 TBZ 对仙人掌属(无花果属)的水果[Opuntia ficus-indica (L.) Mill. cv Gialla] 的保鲜效果,结果认为在 52 ℃ 的 TBZ 水溶液中,质量浓度为 150 mg/L 就能较好的控制贮藏病害,相对于在 20 ℃ 用 1 000 mg/L 的 TBZ 处理不但节省了药剂,而且减少了 TBZ 残留. TBZ 作为常用的保鲜剂,在出口荔枝上应用愈来愈广泛,尤其是出口东南亚的荔枝,而 TBZ 在荔枝上残留量研究还鲜有报道.

本研究参考了国内外关于 TBZ 在水果中的残留量检测方法^[5~9],研究了荔枝贮藏中 TBZ 的保鲜效果及残留量变化.结果表明,TBZ 对荔枝有较好的贮藏保鲜效果,2种浓度下的 TBZ 药液处理,好果率都在 80%左右,5 000 mg/L 的 TBZ 处理相对于 1 000 mg/L 的处理,保鲜效果提高,但引起的残留量较大.TBZ 性质稳定,在荔枝贮藏 4 周后,降解率约为 30%,果皮中仍有 60%以上的 TBZ 残留.TBZ 在荔枝果皮中的残留量与果皮的粗糙程度有关,果皮粗糙的荔枝品种残留量较高.TBZ 具有内吸性,贮藏期间有向果肉中渗透,渗透量的大小与果皮的厚薄和果皮上 TBZ 残留量大小有关,最终果肉中的 TBZ 残留量最大约为果皮中残留量的 2%.由于贮藏期间,TBZ 向果肉内渗透,清水冲洗不能有效清除 TBZ 残留.

在国外有关 TBZ 允许残留量标准中,美、加、以、日等国家规定:柑橘类 ≤ 10 mg/kg,香蕉 ≤ 3 mg/kg.我国无公害农产品地方标准中规定:香蕉果肉中 TBZ 允许残留量 ≤ 0.4 mg/kg.本研究发现,用 5 000 mg/L 的 TBZ 处理 3 个品种的荔枝,贮藏 4 周果肉中残留量最高约为 0.6 mg/kg,1 000 mg/L 处理的贮藏 4 周的 TBZ 在果肉中的残留量约为 0.3 mg/kg.据 FAO/WHO 规定的 TBZ 人体每日允许摄入量(ADI)为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$,参照 TBZ 在香蕉果肉中的残留量标准,推荐 TBZ 在荔枝果肉中残留允许量 ≤ 0.5 mg/kg.由于 5 000 mg/L 的 TBZ 处理,在荔枝上的残留量较大,最高可达 120 mg/kg,而且保鲜效果并没有显著提高,据生产实际,建议 TBZ 在荔枝上使用质量浓度为 1 000 mg/L 左右,同时考虑到起初果皮中的残留量较高,通过手的接触对人体

也会产生一定的影响,用药后间隔 2 周食用较为安全.

参考文献:

- [1] 张昭其,庞学群.南方水果贮藏保鲜技术[M].南宁:广西科学技术出版社,1997.133.
- [2] 孙华林.国内外食用化学品开发前景[J].化工技术经济,2001,(4):22-26.
- [3] 葛宝坤,高健会,杨秀丽.高效液相色谱法测定水果中防霉剂 TBZ、OPP、DP 的残留量研究[J].中国卫生检疫杂志,1999,3(9):218-220.
- [4] SCHIRRA M, BRANDOLINI V, CABRAS P, et al. Thiabendazole uptake and storage performance of cactus pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) cv. Gialla] fruit following postharvest treatments with reduced doses of fungicide at 52 °C [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 739-743.
- [5] YUKO I, YOSHITOMO I, HISAO O, et al. Simultaneous determination of thiabendazole and imazalil in citrus fruit and banana using high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection [J]. J Chromatogr A, 1998, 810: 81-87.
- [6] FERNANDEZ M, RODRIGUEZ R, PICO Y, et al. Liquid chromatographic-mass spectrometric determination of postharvest fungicides in citrus fruits [J]. J Chromatogr A, 2001, 912: 301-310.
- [7] 温弟如,陈平.高效液相色谱法分析噻菌灵含量[J].河南化工,2002,(12):29-30.
- [8] 吴亚玉,张耀中.噻菌灵、百菌清烟剂的分析方法[J].农药科学与管理,1996,(4):7-8.
- [9] 李本昌.农药残留量实用检测方法手册:第1卷[M].北京:中国农业出版社,1995.13-14.

【责任编辑 李晓丹】