DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251020001
引用格式: 谭欢, 李志坚, 林树花, 等. 柑橘制罐过程农药残留迁移规律与减控技术研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(3): 211–220.
TAN H, LI ZJ, LIN SH, *et al*. Study on the migration regularity and the reduction and control technology of pesticide residues in the canning process of citrus [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(3): 211–220. (in Chinese with English abstract).

柑橘制罐过程农药残留迁移规律与减控技术研究

谭 欢[1,2], 李志坚[1,2], 林树花[1,2], 蒋 成[1,2], 潘兆平[1,2], 肖 轲[1,2], 尚雪波[1,2*]

[1. 湖南省农产品加工与质量安全研究所, 长沙 410125;
2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(长沙), 长沙 410125]

摘 要: 目的 探明柑橘在制罐过程中的农药残留迁移规律, 并研究农药残留减控技术。**方法** 采用温州蜜柑品种尾张作为试验对象, 进行了制罐全过程模拟试验。采取全果浸泡的方式进行高风险农药残留的处理, 设计剂量 1、10、100 mg/L, 通过方法选择和工艺参数的选择对制罐的清洗、热烫、剥皮、脱囊衣、漂洗、杀菌等各个加工环节进行取样分析和风险分析。**结果** 探明了柑橘中农药主要残留于果皮中; 臭氧和超声处理比流水清洗更有效; 热烫以及酸、碱处理对农药的降解效果均随着时长的增加和温度的升高更佳, 其中酸处理脱囊衣试验中多菌灵残留量平均降低 67.12%, 碱处理脱囊衣试验中多菌灵残留量平均降低 46.98%; 确定了柑橘制罐农药残留减控效果最佳的技术体系: 全果采用流水清洗 10 min 并结合臭氧或超声清洗后在 95 ℃热烫 2 min, 15 min 内去皮、分瓣, 用浓度 0.15%的盐酸溶液在 25 ℃下浸泡处理 40 min, 之后再用浓度 0.05%的氢氧化钠浸泡处理 5 min, 流水下漂洗 1 h, 灌装后实施杀菌处理。**结论** 本研究探明了每一道工序对农药残留的降解作用, 明确了农药残留迁移规律, 并确定了柑橘制罐的关键控制点, 形成了一套完善有效的减控技术。

关键词: 柑橘; 制罐; 农药残留; 迁移规律; 减控技术

Study on the migration regularity and the reduction and control technology of pesticide residues in the canning process of citrus

TAN Huan[1,2], LI Zhi-Jian[1,2], LIN Shu-Hua[1,2], JIANG Cheng[1,2], PAN Zhao-Ping[1,2], XIAO Ke[1,2], SHANG Xue-Bo[1,2*]

[1. *Hunan Institute of Agricultural Product Processing and Quality Safety*, *Changsha* 410125, *China*;
2. *Quality Safety Risk Assessment Laboratory of Agricultural Products of Ministry of Agriculture and Rural Affairs* (*Changsha*), *Changsha* 410125, *China*]

ABSTRACT: Objective To explore the migration regularity and the reduction and control technology of pesticide residues in citrus during canning. **Methods** Weizhang, a *Satsuma* variety, was used as the research object to do the

收稿日期: 2025-10-20
基金项目: 湖南省重点研发项目(2024JK2158); 岳麓山实验室重大新品种培育项目(YSL-2025-ZY02035)
第一作者: 谭欢(1982—), 女, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为农产品加工与质量安全。E-mail: tanhuan_1982@163.com
***通信作者:** 尚雪波(1982—), 男, 硕士, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: shangxuebo@163.com

simulation test of the entire canning process. The high-risk pesticide residues were treated by soaking the whole fruit. The design dose was 1, 10, 100 mg/L. Through the selection of methods and process parameters, sampling analysis and risk assessment were conducted on various processing stages such as cleaning, blanching, peeling, segment membrane removal, rinsing and sterilization in canning. **Results** It was proved that pesticides of citrus mainly remain in the peel. Ozone and ultrasonic treatment were more effective than running water cleaning. The effects of blanching and acid and alkali treatment on pesticide degradation were better with the increase of time and temperature. In the segment membrane removal tests, the residue of carbendazim decreased by 67.12% on average with the acid-treatment, and decreased by 46.98% with the alkali-treated. The best technical system for reducing pesticide residues in canned citrus had been determined: The whole fruit is washed with running water for 10 min and combined with ozone or ultrasonic cleaning, then blanched at 95 ℃ for 2 min. And it was peeled and split within 15 min and soaked for 40 min with 0.15% HCl in 25 ℃, and 0.05% NaOH for 5 min and rinsed with running water for 1 h and sterilized after canning. **Conclusion** The degradation effect of each process on pesticide residues is ascertained. The migration law of pesticide residues is clarified. The key control points of canning are determined and a set of perfect and effective reduction technologies have been formed.

KEY WORDS: citrus; canning; pesticide residue; migration regularity; reduction and control technology

0 引 言

我国柑橘产业飞速发展，已成为世界最大的柑橘产区[1−2]。柑橘罐头是我国柑橘加工的主导产品，占柑橘加工量的 80%以上，是我国柑橘产业在国际市场上最有竞争力的产品，占国际市场的 75%份额，生产总量占世界总量的 80%。全国柑橘罐头出口总量常年保持在 29 万吨以上，出口多达 54 个国家和地区[3−7]。中国罐头工业协会权威数据显示，2025 年 1—10 月，中国柑橘罐头出口总量 21.04 万吨，总金额 2.52 亿美元，出口金额前 8 位的国家是美国、日本、印度尼西亚、加拿大、德国、英国、泰国和伊朗，其中美国占柑橘罐头出口总量的 49%[8]。

近年在政府部门的支持下，国内企业与科研院所、大专院校加强合作，解决了影响产品质量的系列难题[9−13]，产品质量处于国际领先水平，在自动流槽、低温回旋式连续杀菌、脱囊衣、柑橘自动去皮等柑橘罐头加工技术方面也取得了长足的进步和突破，自动化生产、智能化制造已成为罐头行业发展的趋势[9,10−14]。

为防控病虫害、提高柑橘产量，我国柑橘生产中普遍需要施用农药，如果不科学使用、滥用农药会导致柑橘原料的农药残留问题[15−16]。柑橘果品中农药残留情况深受消费者关注，近年来，政府对标发达国家完善农药残留限量标准，并加大了监管和处罚力度。随着科技水平的提升，先进检测技术不断涌现[17−21]，柑橘质量安全问题有所缓解。但随着以农药最大残留限量标准为代表的非技术贸易壁垒在世界范围内兴起，如美国加严多菌灵标准门槛[22−23]，我国柑橘出口产品迎来极大挑战[24−28]。近年来已有湖北、浙江等地企业柑橘及其产品出口美国被检出多菌灵超标而被自动扣留，并被美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)列入进口预警名单[29]。美国是我国柑橘罐头出口的最大市场，FDA 对农药残留的相关规定，必然引起中国柑橘罐头出口企业的重视和规避。

目前国内已有不少研究聚焦柑橘加工过程对其农药残留的影响[30−34]。本研究则针对制罐加工方法，模拟加工全过程，以温州蜜柑为研究对象，对其农药残留的降解、迁移规律进行深入研究，通过查阅资料和前期预实验，选择检出率相对较高、残留风险较大或被列入预警名单的情况，确定模拟试验的检测参数为多菌灵、咪鲜胺、螺螨酯、水胺硫磷、毒死蜱 5 种农药，全面探明了制罐过程中农药残留的含量水平、分布情况、迁移规律以及制罐各个环节中不同的处理方法对农药残留的影响，并通过优化各工艺参数达到减控目的，将对规避贸易风险、树立消费信心、引导公众消费、防范消费风险、促进柑橘产业持续健康发展起到重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

温州蜜柑(品种：尾张)购于湖南省常德市石门县。

5 种农药(多菌灵、毒死蜱、咪鲜胺、螺螨酯、水胺硫磷)标准品[纯度大于 98%，农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)]；丙酮、乙腈、甲醇(色谱纯，德国 Meker 公司)；氯化钠、二氯甲烷、盐酸、氢氧化钠(优级纯，国药集团化学试剂有限公司)；超纯水(四川沃特尔水处理设备有限公司)。

5 种农药制剂(多菌灵、咪鲜胺、螺螨酯、水胺硫磷、毒死蜱)购于长沙市农药市场(农药信息见表 1)。

表 1　农药信息表
Table 1　Table of pesticides information

农药名称	有效成分含量	剂型	生产厂家
多菌灵	50%	可湿性粉剂	威海韩浮生化药业有限公司
咪鲜胺	40%	水乳剂	东莞市瑞德丰生物科技有限公司
螺螨酯	240 g/L	悬浮剂	山东邹平农药有限公司
水胺硫磷	35%	乳油	湖北仙隆化工股份有限公司
毒死蜱	45%	乳油	江苏快达农化股份有限公司

1.2　仪器与设备

WATERS TQD 液相色谱-串联质谱仪[(配有电喷雾离子源(electro-spray ionization, ESI), 美国 Waters 公司]; Agilent 7890A 气相色谱仪(配 7683B 自动进样器)、HP-1701 色谱柱(30 m× 0.32 mm, 0.25 μm)、C_{18} 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)(美国安捷伦科技有限公司); CNW 12 位固相萃取真空装置(德国 CNW 公司); RE2000A 旋转蒸发仪(上海亚荣公司); QL-901 旋涡振荡器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); FJ-200 均质机(上海圣科仪器); KQ-500DTV 超声波仪(宁波新芝生物科技股份有限公司); YPB5002 电子天平(分度值 0.01 g, 上海光正医疗仪器有限公司); AL204 电子天平(分度值 0.1 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司); CFS1000 臭氧水机(北京山美水美环保高科技有限公司); Cleanert Florisil 固相萃取柱(500 mg/6 mL)、Cleanert NH2(氨基)萃取柱(500 mg/3 mL)(美国 AGELA 科技有限公司)。

1.3　方法

1.3.1　气相色谱方法

气相色谱条件: HP-1701 色谱柱(30 m× 0.32 mm, 0.25 μm), 柱温: 150 ℃保留 2 min, 4 ℃/min 升至 250 ℃, 保留 12 min; 汽化室温度: 220 ℃; 检测器温度: 250 ℃; N_2 流量 2.0 mL/min; 无分流进样 1 μL。

方法检出限: 毒死蜱 0.002 mg/kg; 水胺硫磷 0.003 mg/kg。

1.3.2　液相色谱-串联质谱法

液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)条件: 毛细管电压: 3 kV; 源温: 110 ℃; 脱溶剂温度: 365 ℃; 脱溶剂气流速: 750 L/hr; 锥孔气流速: 50 L/hr, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。梯度洗脱, 柱温: 40 ℃, 进样体积: 2 mL。质谱分析参数见表 2。

表 2　质谱分析参数
Table 2　Mass spectrometry detection parameters

母离子 (*m*/*z*)	子离子 (*m*/*z*)	驻留时间 /s	锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV	保留时间 /min
163	88.0	0.10	40	18	0.57
163	106.0	0.10	40	20	0.57
202	117.0	0.05	35	17	0.67
202	145.2.0	0.05	35	18	0.67
207	89.0	0.10	40	20	0.64
207	132.0	0.10	40	18	0.64
208	88.9	0.10	40	16	0.64
208	116.0	0.10	40	17	0.64
222	123.0	0.05	40	20	0.65
222	165.0	0.05	40	20	0.65
223	86.1	0.05	40	18	0.52
223	148.1	0.05	40	20	0.52
238	163.0	0.10	40	17	0.56
238	181.0	0.10	38	20	0.56

方法检出限: 多菌灵 0.00012 mg/kg; 咪鲜胺 0.00052 mg/kg; 螺螨酯 0.00030 mg/kg。

1.3.3　标准溶液的配制

将 5 种农药标准品用丙酮配成质量浓度 10 mg/L 的混合标准储备液, 避光冷藏保存。根据实际需要, 用丙酮稀释至相应的浓度, 制成标准工作溶液。以进样质量浓度为横坐标(*X*, mg/L), 峰面积为纵坐标(*Y*), 绘制标准曲线。

1.3.4　样品前处理方法

(1)有机磷农药

准确称取样品 25 g(精确至 0.01 g)放入匀浆机中, 加入 50 mL 乙腈, 高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤, 滤液收集到装有 15 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中, 收集滤液 60~65 mL, 盖上塞子, 激烈振荡 1 min, 室温下静置 30 min 使乙腈相和水相分层。取 10.0 mL 乙腈相放入 150 mL 烧杯中, 于 80 ℃水浴上通氮气蒸发近干, 加入 2.0 mL 丙酮, 盖上铝箔待测。将上述丙酮溶解的样品转移至 15 mL 离心管中, 再用约 3 mL 丙酮分 3 次冲洗烧杯转移至离心管中, 准确定容至 5.0 mL, 混匀, 供气相色谱法测定。

(2)其他组农药

准确称取样品 25 g(精确至 0.01 g)放入匀浆机中, 加入 50 mL 乙腈, 高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤, 滤液收集到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中, 收集滤液, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min, 室温下静置 30 min, 使乙腈相和水相分层。吸取上层溶液 5 mL, 氮吹至近干, 再加入 2 mL 甲醇+二氯甲烷(1:99, *V*:*V*, 下同), 过柱, 用 1~2 mL 甲醇+二氯甲烷(1:99)多次润洗至过柱后接收体积为 10~12 mL, 再氮吹至近干, 用甲醇定容到 2 mL 容量瓶中, 过 0.22 μm

有机微孔滤膜，供 LC-MS/MS 检测。

1.4 模拟验证分析

通过资料查询、企业现场考察和前期的预试验，筛选不同工艺，确定制罐工艺。

1.4.1 制罐工艺流程

原料→分级、清洗→热烫→去皮、分瓣→酸处理→碱处理→漂洗→二次分级整理→装罐→固形物称重→灌汤→排气、充氮、封口→杀菌→冷却→整理、成品。柑橘罐头加工工艺流程图见图 1。



图 1 柑橘罐头加工工艺流程图

Fig.1 Processing technology process of canned citrus

1.4.2 柑橘制罐过程农药残留迁移规律试验

(1)配制混合农药

将市购多菌灵、咪鲜胺、螺螨酯、水胺硫磷、毒死蜱配成质量浓度 5 mg/mL 储备液，逐级稀释配制成 100、10、1 mg/L 3 个质量浓度梯度。

(2)浸药

将柑橘鲜果分别放入 100、10、1 mg/L 3 个质量浓度梯度混合农药中(液体:原果=2:1，*V*:*V*)浸泡，20 min 后拿出阴干。

(3)清洗

取出浸药后的柑橘果置于流水下清洗 2 min，取样检测。

(4)热烫

将清洗后的柑橘果用 95 ℃热水烫 2 min，此时烫及的果肉深度为 1~2 mm 的厚度，柑橘皮此时易剥离，且不影响果肉品质。

(5)去皮、去络、分瓣

将热烫后的柑橘果立即剥去外皮，一般热烫到去皮的时间不宜超过 15 min。剥皮时，要求在橘子的果梗处，用刮刀或类似的器具剥开后再用大拇指的横面剥皮。

剥皮后的橘子，应妥善放置于干净的器皿中，并及时分瓣，器皿中应放有适量的净水，分瓣时双手要保持干燥，及时去除有黑点、病害、损伤的橘瓣，尽量不要让橘瓣连在一起。

(6)酸处理

分瓣后的橘瓣用浓度 0.15%的盐酸浸泡 40 min，水温控制在 25 ℃左右，并不断搅拌。完成后，用清水清洗。

(7)碱处理

用浓度 0.05%的氢氧化钠溶液浸泡 5 min，温度控制在 25 ℃左右，不时翻动。

(8)漂洗

经碱处理后的样品用清水冲洗 3 遍后漂洗 1 h。

(9)分级整理

选择瓣型大小均匀的橘瓣，进行二次整理。

(10)配制糖水

将纯净水加热到 60 ℃左右后加入白砂糖，搅拌溶解，再将溶解后的糖水煮沸 15 min，再加入 0.1%~0.15%柠檬酸，使糖水的 pH 在 4 左右。

(11)装罐、称固重、灌汤

按相应的规格进行灌汤装罐，一般要求固形物不低于 55%，糖水占 45%。灌入汤汁的温度应在 85 ℃以上。

(12)封口

手工封口，灌汤到封口的时间不超过 15 min。

(13)杀菌、冷却

封口 1 h 内要杀菌处理，杀菌步骤：将罐头放入 50 ℃的热水中预热 15 min，然后慢慢加温，直至热水沸腾(≥95 ℃)。沸腾后，将柑橘罐头继续留在 70~80 ℃的热水中保温 20 min，然后慢慢冷却，冷却至 50 ℃左右，将罐头从杀菌缸内取出。冷却到 30 ℃左右时擦去罐外水分。

1.4.3 不同生产工艺对农药残留的影响试验

(1)不同清洗方式处理柑橘全果

将 5 种农药的质量浓度配制成 30 mg/L 混合农药液。选取形状大小基本一致的柑橘 60 个，平均分成 10 份，1 份未浸泡的柑橘作为对照组，其余 9 份柑橘为试验组，置于混合农药液中完全浸泡 20 min 后，捞出阴干。采取流水清洗、超声清洗、臭氧清洗 3 种不同方式处理浸药柑橘全果。分别取 3 份浸药果在流水和超声波清洗机中清洗 10 min 后阴干。臭氧水处理：另选取 3 份浸药果放入降解装置中，加入 10 mg/L 的臭氧水 15 L，浸泡 10 min，经臭氧降解后捞出阴干。

(2)不同热烫温度和时间处理柑橘全果

取经质量浓度 100 mg/L 毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、多菌灵和咪鲜胺混合农药浸泡后柑橘全果进行热烫试验，分别设定热烫温度为 75、85、95 ℃进行热烫温度试验，热烫时间为 2 min。同时取混合农药浸泡后全果在热烫温度 95 ℃条件下进行 1、2、3、4 min 热烫时间试验。

(3)不同温度和时间酸处理柑橘橘瓣

用经 1、10、100 mg/L 的毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、

多菌灵和咪鲜胺混合农药浸泡, 并经去皮分瓣处理后的橘瓣进行不同温度酸处理农药残留变化试验。分别设定酸处理温度为 15、25、35 ℃进行酸处理温度试验。同时在 25 ℃条件下进行 10、20、30、40 min 酸处理试验。

(4)不同时间碱处理处理柑橘橘瓣

分别用经 1、10、100 mg/L 的毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、多菌灵和咪鲜胺混合农药浸泡, 并经去皮分瓣处理后的橘瓣进行不同时间碱处理农药残留变化试验。设定温度 25 ℃条件下进行 0、3、5、7 min 碱处理试验。

1.5　数据处理

样品重复测试 3 次, 数据分析统计及作图采用 WPS Office (12.1.0.23542)表格软件。

2　结果与分析

2.1　浸药后各农药在柑橘果实中的分布

对用 1、10、100 mg/L 3 个质量浓度梯度浸泡的柑橘的果皮、果肉、全果进行分析, 将全果的农药残留水平定义为 1, 研究各农药的相对残留水平。由图 2 可知, 农药主要残留于柑橘的果皮中, 试验组柑橘果皮中 5 种农药的残留水平均高于全果, 毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、多菌灵和咪鲜胺分别高出 4.870、2.270、4.124、1.100 和 4.440 倍; 而果肉中的农药残留水平相对较低, 依次为全果的 3.8%、17.6%、0.7%、11.9%、0.9%。

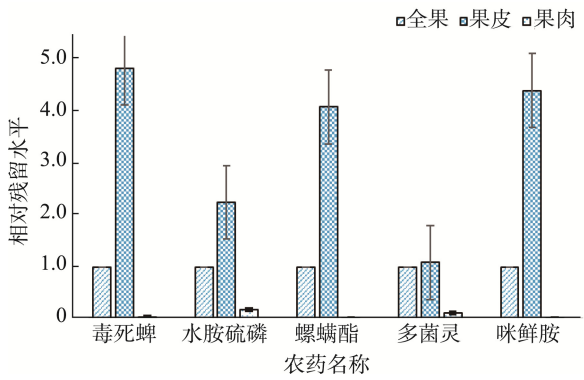


图 2　浸泡后各农药在柑橘果实中的分布

Fig.2　Distribution of each pesticide in citrus after soaking

2.2　清洗过程对农药残留的影响

经检测分析, 对照组样本中 5 种农药的残留量均为未检出; 采用流水、超声、臭氧 3 种不同的清洗方式对试验组样本进行处理, 分别检测清洗前后全果中的农药残留量。

将清洗前的农药残留水平定义为 1, 根据流水清洗、超声清洗、臭氧清洗后的相对残留量水平绘制图 3, 以比较不同清洗方式的农药残留降解效果。

不同清洗方式中, 总体来说臭氧处理对农药残留的降解效果最好。流水清洗 10 min 能去除浸药果全果中的部分农药残留, 毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、多菌灵和咪鲜胺分别能被去除 11.11%、47.02%、41.80%、22.65%、34.60%。超声清洗 10 min, 分别能除去 32.44%、44.51%、44.16%、18.60%、61.46%; 而臭氧水浸泡 10 min, 分别能除去 88.05%、75.11%、72.55%、92.07%、80.43%。

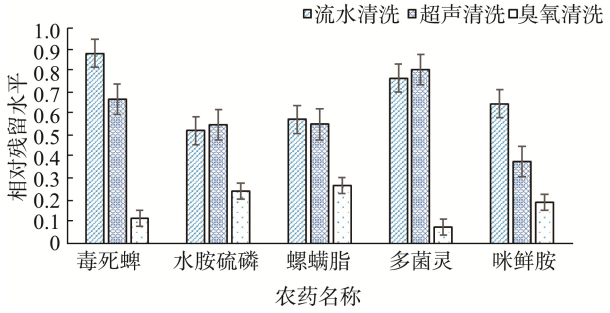


图 3　不同清洗方式对农药降解的效果

Fig.3　Pesticides degradation effects by different cleaning methods

由 2.1 试验结果可知, 农药主要残留于柑橘的表皮, 清洗工艺使果皮表面的农药残留量降低, 在去皮的过程中, 农药污染果肉的可能性也大大降低, 因此清洗后果肉中农药残留量也得以降低。

2.3　热烫过程对农药残留的影响

热烫既要使果皮易分离, 又不能影响果肉品质。热烫的效果与温度和时间都有关, 热烫温度越高, 对柑橘全果中的农药残留量影响越大, 但温度过高势必影响果肉品质。

经取样检测分析, 全果 95 ℃热烫 2 min 对全果中的农药残留有明显降低效果, 分别能除去 12.5%、54.67%、32.04%、41.06%、56.33%的毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、多菌灵和咪鲜胺残留。将热烫前的农药残留水平定义为 1, 热烫后的相对残留水平数据见图 4。

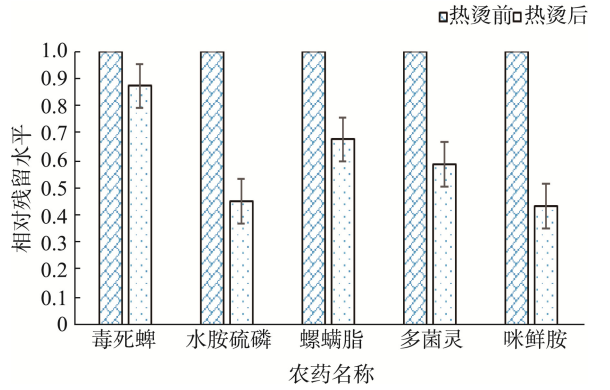


图 4　热烫前后各农药相对残留水平

Fig.4　Relative residue levels of each pesticide before and after blanching

2.3.1　不同热烫温度对农药残留的影响

对热烫温度试验柑橘取样进行全果农药残留量的测

定，测定结果见表 3。将热烫前的农药残留水平定义为 1，热烫后 5 种农药的相对残留水平数据见图 5。由表 3、图 5 可知，热烫温度越高对农药残留的影响越大，综合考虑产品品质，热烫温度建议为 95 ℃。

表 3 不同温度热烫后农药残留情况(mg/kg)
Table 3 Pesticides residue level after blanching in different temperatures (mg/kg)

农药名称	热烫前	75 ℃	85 ℃	95 ℃
毒死蜱	0.8200±0.0011	0.6550±0.0007	0.4500±0.0010	0.3450±0.0007
水胺硫磷	0.7560±0.0010	0.7340±0.0007	0.1980±0.0006	0.1530±0.0002
螺螨酯	3.0600±0.0004	2.2300±0.0005	1.2400±0.0007	1.0700±0.0002
多菌灵	20.0000±0.0010	16.6000±0.0005	12.8000±0.0008	3.7000±0.0002
咪鲜胺	3.2300±0.0017	2.2700±0.0007	1.4500±0.0003	1.2400±0.0002

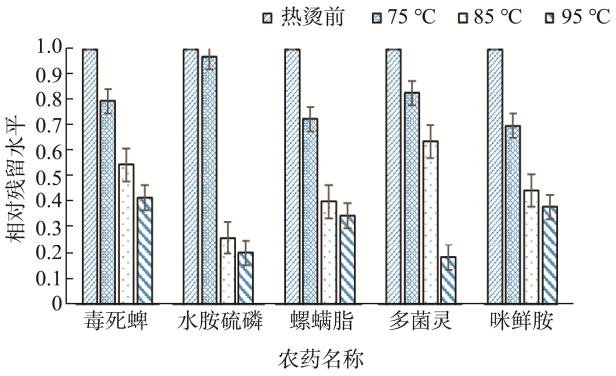


图 5 不同温度热烫后各农药相对残留水平
Fig.5 Pesticides relative residue level after blanching in different temperatures

2.3.2 不同热烫时间对农药残留的影响

对热烫时间试验柑橘取样进行全果农药残留量的测定，将热烫前的农药残留水平定义为 1，热烫后 5 种农药的相对残留水平数据见图 6。如图 6，在前 2 min 内农药残留有明显的下降，但随着热烫时间越长，农药残留的降低速率变小，如多菌灵在 1、2、3、4 min 分别降低了 34.08%、61.00%、62.58%、63.64%。综合考虑，热烫时间建议为 2 min。

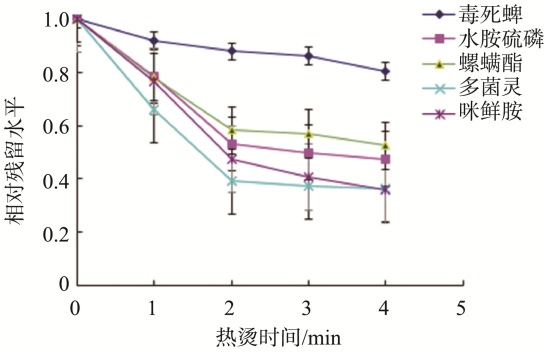


图 6 不同热烫时间对农药残留的影响
Fig.6 Effects on pesticides residue of different blanching duration

2.4 去皮、去络、分瓣过程对农药残留的影响

经过热烫的柑橘全果，15 min 内进行去皮、分瓣、去络处理，之后分别对果皮、果肉进行农药残留分析测试，测试结果见表 4。

表 4 剥皮前后农药残留变化情况(mg/kg)
Table 4 Pesticides residue level before and after peeling (mg/kg)

农药名称	浸药质量浓度/(mg/L)	剥皮前	剥皮后	
		全果	果皮	果肉
毒死蜱	1	0.0723±0.0035	0.0985±0.0001	0.0086±0.0003
	10	0.2712±0.0011	2.3041±0.0022	0.0080±0.0005
	100	2.4432±0.0010	7.0767±0.0053	0.0111±0.0008
水胺硫磷	1	0.0106±0.0001	0.0112±0.0015	0.0084±0.0007
	10	0.0926±0.0002	0.2110±0.0006	0.0142±0.0001
	100	2.1711±0.0009	2.0446±0.0015	0.0137±0.0012
螺螨酯	1	0.0445±0.0006	0.0400±0.0006	N.D
	10	0.2044±0.0004	1.6656±0.0088	N.D
	100	8.6914±0.0014	11.5246±0.0043	N.D
多菌灵	1	0.3600±0.0009	0.1550±0.0011	0.1650±0.0020
	10	2.7000±0.0017	9.8500±0.0122	2.3500±0.0018
	100	10.2300±0.0024	17.3050±0.0171	2.2500±0.0009
咪鲜胺	1	0.0897±0.0007	0.3230±0.0022	N.D
	10	0.5341±0.0017	1.7260±0.0011	N.D
	100	6.2298±0.0011	11.1246±0.0011	0.0089±0.0010

注: N.D 代表未检出，即检出值小于方法检出限，表 6~9 同。

由表 4 可知，本研究中柑橘加工过程经热烫剥皮后，果肉中农药残留水平明显降低，果肉中毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、咪鲜胺均小于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中最大残留限量值。

将剥皮前全果多菌灵残留水平定义为 1，剥皮后果皮和果肉中多菌灵的相对残留情况见图 7。由图 7 可知，果实经 1、10 和 100 mg/L 质量浓度浸泡后果肉中多菌灵的残留水平分别为剥皮前全果的 45.83%、87.03%和 21.99%。

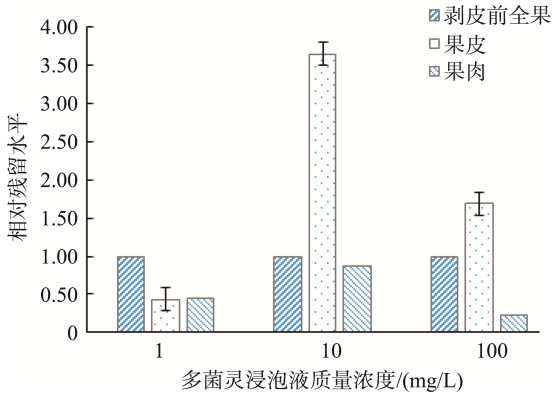


图 7　剥皮处理后果皮和果肉中多菌灵的相对残留水平
Fig7　Relative residue level of carbendazim in peel and pulp after peeling

由此可知，农药大部分残留在果皮中，经去皮、去络、分瓣过程，可在较大程度上降低柑橘罐头中农药残留水平。而柑橘果肉中多菌灵的残留水平相对其他 4 种较高，可能的原因是多菌灵属于内吸性农药[35–36]，更容易由果皮渗透进果肉。

2.5　酸处理脱囊衣过程对农药残留的影响

由于本研究中经清洗、热烫、去皮分瓣后毒死蜱、水胺硫磷、螺螨酯、咪鲜胺 4 种农药存在的浓度较低，酸处理过程仅跟踪多菌灵。

浸药果去皮分瓣后进行不同时间酸处理脱囊衣试验，处理温度为常温。如图 8 所示，酸处理时间越长，去囊衣效果越好、色泽越好。将酸处理前多菌灵残留水平定义为 1，经过不同时间酸处理后多菌灵的相对残留量见图 9。由图 9 可知，酸处理时间越长，农药残留降解效果越好。但综合考虑去囊衣效果、色泽、橘瓣营养成分保持和节约能源成本，本研究建议酸处理时间为 40 min。

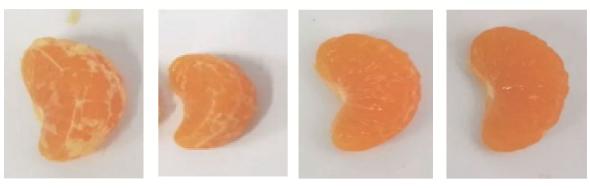


图 8　经不同时间酸处理后橘瓣外观
Fig.8　Appearances of orange segments after acid treatments for different duration

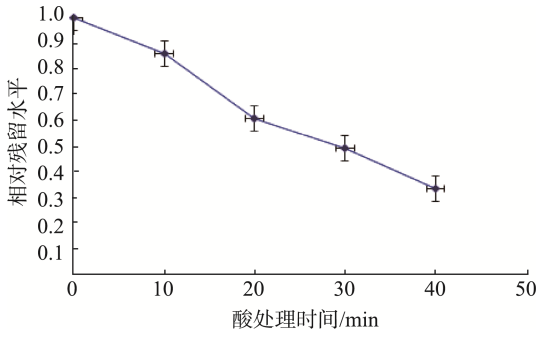


图 9　经不同时间酸处理后多菌灵相对残留水平
Fig.9　Relative residue level of carbendazim after acid treatments for different durations

浸药果去皮分瓣后进行不同温度酸处理农药残留变化试验，处理时间为 40 min。图 10 显示，温度越高，去囊衣效果越好。15、25、35 ℃酸处理后的多菌灵残留水平分别为酸处理前的 35.0%、33.1%和 32.7%，可知酸处理温度高低对农药残留的影响不大。但温度过高对橘瓣的品质如色泽和营养成分等有不利影响，建议设定酸处理温度为 25 ℃。



图 10　经不同温度酸处理后橘瓣外观
Fig.10　Appearances of orange segments after acid treatments in different temperatures

经不同浓度原药浸泡后的果实再经去皮分瓣后进行酸处理，即用浓度为 0.15%的盐酸溶液在 25 ℃浸泡处理 40 min，之后进行多菌灵残留量测试分析，结果见表 5。由表 5 可知，多菌灵在柑橘罐头酸处理过程中平均降低量为 67.12%。

表 5　酸处理前后多菌灵残留量的对比(mg/kg)
Table 5　Comparison of carbendazim residues before and after acid treatment (mg/kg)

农药名称	浸药质量浓度/(mg/L)	酸处理前	酸处理后	降低量/%
多菌灵	1	0.1650±0.0001	0.0612±0.0009	62.90
	10	2.3500±0.0001	0.7132±0.0004	69.65
	100	2.2500±0.0003	0.7017±0.0002	68.81

2.6　碱处理脱囊衣过程对农药残留的影响

浸药果经去皮分瓣后进行不同时间碱处理脱囊衣试验，同样仅考虑多菌灵。将碱处理前农药残留水平定义为 1，处理后多菌灵的相对残留水平见图 11。由图可知，碱处理时间越长，农药残留降低效果越好。同时考虑去囊衣效

果、橘瓣营养成分保持和成本节约，本研究设定碱处理时间为 5 min。

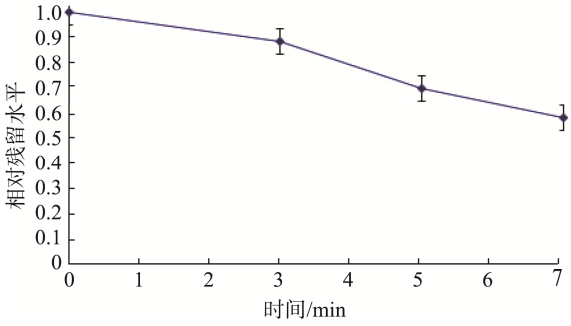


图 11 不同时间碱处理多菌灵相对残留水平

Fig.11 Relative residue level of carbendazim after alkali treatments for different durations

酸处理后的橘瓣进行碱处理，即用浓度 0.05%的氢氧化钠溶液浸泡处理 5 min，之后进行多菌灵残留量测试分析，结果见表 6。由表 6 可知，多菌灵在柑橘罐头碱处理过程中平均降低量为 46.98%。

表 6 碱处理前后多菌灵残留量的对比(mg/kg)

Table 6 Comparison of carbendazim residues before and after alkali treatment (mg/kg)

农药名称	浸药质量浓度/(mg/L)	碱处理前	碱处理后	降低量/%
多菌灵	1	0.0612±0.0001	N.D	100.00
	10	0.7132±0.0013	0.5828±0.0002	18.23
	100	0.7017±0.0012	0.5423±0.0004	22.72

2.7 漂洗过程对农药残留的影响

橘瓣经碱处理后置于流水下漂洗 1 h，再进行多菌灵残留量测定。漂洗前后多菌灵残留量结果见表 7。由表 7 可知，多菌灵在漂洗过程中平均降低量为 93.24%。

表 7 漂洗前后多菌灵残留量的对比(mg/kg)

Table 7 Comparison of carbendazim residues before and after rinsing (mg/kg)

农药名称	浸药质量浓度/(mg/L)	漂洗前	漂洗后	降低量/%
多菌灵	1	N.D	N.D	/
	10	0.5828±0.0100	0.0435±0.0002	92.54
	100	0.5423±0.0007	0.0329±0.0002	93.93

注: /代表此处未进行数据的分析。下同。

2.8 杀菌过程对农药残留的影响

按照制罐工艺流程，经漂洗后的橘瓣按照装罐、称固重、加糖稀释、封口等工艺过程，最后进行杀菌、冷却处理。杀菌前后多菌灵残留量结果见表 8。由表 8 可知，加糖稀释和杀菌等过程对多菌灵残留的降低作用显著，平均降低量为 81.16%。

表 8 杀菌前后多菌灵残留对比情况(mg/kg)

Table 8 Comparison of carbendazim residues before and after sterilization (mg/kg)

农药名称	浸药质量浓度/(mg/L)	漂洗后	杀菌后	降低量/%
多菌灵	1	N.D	N.D	/
	10	0.0435±0.0001	N.D	100.00
	100	0.0329±0.0002	0.0124±0.0001	62.31

2.9 多菌灵加工工艺过程农药残留全程跟踪变化规律

由表 9 可知，经质量浓度为 1 mg/L 和 10 mg/L 混合农药浸泡后的柑橘经制罐过程，最终罐头产品中农药残留量均小于 0.01 mg/kg，而经质量浓度为 100 mg/L 混合农药浸泡后农药多菌灵在最终罐头产品中残留量可能超过 0.01 mg/kg，使出口罐头产品存在贸易风险。

表 9 制罐加工全过程中多菌灵残留水平(mg/kg)

Table 9 Residue level of carbendazim during the whole process of canning (mg/kg)

浸药质量浓度/(mg/L)	浸药全果	清洗后	热烫后	剥皮后	酸处理后	碱处理后	漂洗后	杀菌后
1	0.7528±0.0007	0.5702±0.0007	0.3600±0.0003	0.1650±0.0006	0.0612±0.0003	N.D	N.D	N.D
10	6.1480±0.0011	4.7493±0.0001	2.7000±0.0011	2.3500±0.0010	0.7132±0.0007	0.5828±0.0003	0.0435±0.0001	N.D
100	22.4036±0.0152	17.9789±0.0112	10.2300±0.0006	2.2500±0.0007	0.7017±0.0007	0.5423±0.0011	0.0329±0.0001	0.0124±0.0001

3 结论与讨论

通过柑橘罐头加工全过程模拟试验探明，农药主要残留于柑橘的果皮中，果肉中的残留水平相对较低。

柑橘罐头加工过程中的清洗工艺能去除一部分全果中的农药残留，流水清洗 10 min 能使果皮和果肉中的农药残留量均得到有效降低；臭氧处理对农药残留的降解效果优于超声处理和流水清洗，由此建议生产企业在柑橘罐头

加工过程中可由传统的流水清洗增加超声或臭氧处理; 热烫对农药的降解效果随着时长的增加和温度的升高更佳, 但为了使果皮易分离, 又不影响果肉品质, 同时使农药残留显著降低, 建议热烫的温度为 95 ℃, 时间为 2 min。

酸处理脱囊衣试验中多菌灵残留量平均降低 67.12%, 碱处理脱囊衣试验中多菌灵残留量平均降低 46.98%, 综合考虑去囊衣效果、橘瓣营养成分保持和节约能源成本, 建议去皮分瓣后的橘瓣用浓度 0.15%的盐酸溶液在 25 ℃下浸泡处理 40 min, 之后再用浓度 0.05%的氢氧化钠浸泡处理 5 min; 多菌灵在橘瓣漂洗过程中变化平均降低 93.24%。加糖稀释和杀菌过程的高温对多菌灵的含量有一定的影响, 其中经 100 mg/L 浸果的多菌灵残留量降低了 62.31%。柑橘经制罐全过程, 质量浓度为 1 mg/L 和 10 mg/L 的混合农药浸泡果, 其最终产品中农药残留小于 0.01 mg/kg, 低于美国 FDA 对输美食品的规定(不得检出, 即小于检出限 0.01 mg/kg)不存在风险, 而经质量浓度 100 mg/L 高浓度混合农药浸泡后, 最终罐头产品中多菌灵残留量可能超过 0.01 mg/kg, 存在贸易风险。本研究通过对制罐全过程跟踪研究, 探明了农药残留迁移规律, 并确定了柑橘制罐农药残留减控效果最佳的技术体系: 全果采用流水清洗 10 min 并结合超声或臭氧清洗后在 95 ℃热烫 2 min, 15 min 内去皮、分瓣, 用浓度 0.15%的盐酸溶液在 25 ℃下浸泡处理 40 min, 之后再用浓度 0.05%的氢氧化钠浸泡处理 5 min, 流水下漂洗 1 h, 灌装后实施杀菌处理。

由本研究试验结果可知, 为了确保柑橘罐头在国际市场的竞争优势, 首先得严把种植关和原料验收质量关, 还必须优化生产加工全过程, 进行工艺优化, 同时保障产品的安全性、食用性和营养保留, 兼顾生产效率和消费健康需求, 契合国际市场的高端需求。

参考文献

[1] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2023.
National Bureau of Statistics. China statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistical Publishing House, 2023.

[2] 国家统计局. 中国农村统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2023.
National Bureau of Statistics. China rural statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistical Publishing House, 2023.

[3] 李冬云. 柑橘产业发展调查与前景展望[J]. 云南农业, 2022(9): 19–21.
LI DY. The investigation and prospect of citrus industry development [J]. Yunnan Agriculture, 2022(9): 19–21.

[4] 沈兆敏. 二十年来我国柑橘产业的十大变化[J]. 果农之友, 2021(6): 1–3.
SHEN ZM. Ten changes of citrus industry in China in the past twenty years [J]. Fruit Growers' Friend, 2021(6): 1–3.

[5] 张放. 2023 年我国主要水果罐头出口统计简析[J]. 中国果业信息, 2024, 41(12): 32–45.
ZHANG F. A statistical analysis of the export of main canned fruits in China in 2023 [J]. China Fruit News, 2024, 41(12): 32–45.

[6] 刘潇潇, 施晓娟. 中国罐头热销海外[J]. 中国食品工业, 2023(8): 29.
LIU XX, SHI XJ. Chinese canned food sells well overseas [J]. China Food Industry, 2023(8): 29.

[7] 闫利. 中国罐头产业开启高质量发展新篇章[N]. 消费日报, 2025-09-01(A04).
YAN L. The canned food industry of China opens a new chapter of high-quality development [N]. Consumption Daily, 2025-09-01(A04).

[8] 中国罐头工业协会. 2025 年 1—10 月中国橘子罐头出口情况[Z]. http://www.topcanchina.com/hyzx/16373
China canned food industry association. The export situation of canned citruss in China from January to October 2025 [Z]. http://www.topcanchina. com/hyzx/16373

[9] SHAN Y. Canned citrus processing, techniques, equipment, and food safety [M]. Beijing: Science Press, 2016.

[10] 白雪, 李晓贺, 郭明媚, 等. 柑橘脱囊衣方法及囊衣检测技术研究进展[J]. 中国果菜, 2021, 41(9): 59–64.
BAI X, LI XH, GUO MM, *et al*. Research progress of citrus stripping methods and its detection technology [J]. China Fruit & Vegetable, 2021, 41(9): 59–64.

[11] 赵素娟, 包琴, 廖祺恺. 罐头食品行业状况与其生产安全风险因素分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(22): 8521–8527.
ZHAO SJ, BAO Q, LIAO QK. Analysis of the status of the canned food industry and its production safety risk factors [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(22): 8521–8527.

[12] 孟祥山. 糖水水果罐头组织解体原因与控制技术研究[J]. 现代食品, 2023, 29(12): 52–55.
MENG XS. Research on causes and control techniques of tissue disintegration of canned fruit in sugar water [J]. Modern Food, 2023, 29(12): 52–55.

[13] 刘海霞, 李伟宝. 水果罐头产品感官检验指标的建立与优化分析[J]. 现代食品, 2024, 30(8): 82–84.
LIU HX, LI WB. Analysis of the establishment and optimization of sensory inspection indicators for canned fruit products [J]. Modern Food, 2024, 30(8): 82–84.

[14] 朱美乔. "三驾马车"聚力推动罐头行业向新发展[N]. 中国食品报, 2025-09-03(001).
ZHU MQ. The "three horsepower" synergistically propels the canning industry towards new development [N]. China Food Newspaper, 2025-09-03(001).

[15] 李敏, 席静, 李荀, 等. 水果中农药残留的检测结果评价[J]. 中国口岸科学技术, 2022, 4(6): 79–84.
LI M, XI J, LI X, *et al*. Result evaluation of the pesticides residues in fruit [J]. China Port Science and Technology, 2022, 4(6): 79–84.

[16] LI Z, ZHANG Y, ZHAO Q, *et al*. Residue level, occurrence, temporal variation, quality and safety assessment of pesticide residues on citrus fruits in China [J]. Chemosphere, 2020, 11(258): 127381.

[17] 邓明娟, 杨伟, 金曼丽, 等. 喹硫磷在柑橘上的残留检测技术研究[J]. 山东化工, 2022, 51(24): 122–125.
DENG MJ, YANG W, JIN ML, *et al*. Study on residue detection technology of quinalphos in citrus [J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(24): 122–125.

[18] 李澜. 气相色谱串联质谱法测定蔬菜水果产品中 50 种农药残留量[J]. 食品安全导刊, 2022(19): 86–89.
LI L. Determination of 50 pesticide residues in vegetable and fruit

products by GC-MS-MS [J]. China Food Safety Magazine, 2022(19): 86–89.

[19] 王建田, 谭显修, 刘喜伟, 等. UPLC-MS/MS 法测定柑橘中喹啉铜残留量[J]. 湖南农业科学, 2022(6): 62–66.
WANG JT, TAN XX, LIU XW, *et al*. Determination of oxine-copper residue in citrus by UPLC-MS/MS [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2022(6): 62–66.

[20] 贾惠言, 吴银良. 柑橘中农药多残留检测方法比对分析[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(6): 1345–1350.
JIA HY, WU YL. Comparison and analysis of multi-residue detection methods for pesticides in citrus [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2022, 63(6): 1345–1350.

[21] 陈欣慰, 屠雨晨, 黄芳, 等. 柑橘中 34 种农药残留检测分析[J]. 果树资源学报, 2021, 2(6): 27–30.
CHEN XW, TU YC, HUANG F, *et al*. Chemical screening and determination of 34 kinds of pesticide residues in citrus [J]. Journal of Fruit Resources, 2021, 2(6): 27–30.

[22] 吴厚斌, 郑鹭飞, 吴剑飞, 等. 美国禁止进口多菌灵残留超标的橙汁产品[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(4): 40–42.
WU HB, ZHENG LF, WU JF, *et al*. The United States prohibits the import of orange juice products with excessive carbendazim residues [J]. Pesticide Science and Administration, 2012, 33(4): 40–42.

[23] 李庆鹏, 崔文慧, 郑森, 等. 果汁中农药多菌灵国内外标准的对比分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(6): 1892–1896.
LI QP, CUI WH, ZHENG M, *et al*. A comparative analysis of domestic and international standards for the pesticide carbendazim in juice [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2013, 4(6): 1892–1896.

[24] 孔紫薇. 农药最大残留限量标准对中国果蔬产品出口的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2021.
KONG ZW. Effect of MRLs on the export of Chinese fruits and vegetables from the perspective of standard differences [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2021.

[25] 万伊萍. 食品安全标准对中国农产品出口贸易影响研究[D]. 武汉: 中南财经政法大学, 2021.
WAN YP. Research on the Impact of food safety standards on chinese agricultural export trade [D]. Wuhan: Zhongnan University of Economics and Law, 2021.

[26] 刘鹏举, 马云倩, 郭燕枝. 中国农产品农药残留现状及其对出口贸易的影响[J]. 中国农业科技导报, 2017, 19(11): 8–14.
LIU PJ, MA YQ, GUO YZ. Current situation of pesticide residues in China's agricultural products and its impact on export trade [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2017, 19(11): 8–14.

[27] 陈慧颖. 中国应对食品出口绿色贸易壁垒的历史考察(1971—2001)[D]. 武汉: 中南财经政法大学, 2020.
CHEN HY. The historical exploration of China's response to the green trade barrier on food export (1971—2001) [D]. Wuhan: Zhongnan University of Economics and Law, 2020.

[28] 刘桃英, 贾茹, 沙天慧, 等. 出口果蔬罐头产品风险分析研究[J]. 现代食品, 2023, 29(4): 153–156.
LIU TY, JIA R, SHA TH, *et al*. Risk analysis of canned fruit and vegetable products for export [J]. Modern Food, 2023, 29(4): 153–156.

[29] 食品资讯中心. 2017 年 7 月美国 FDA 自动扣留我国食品情况(7 月汇总)[EB/OL]. (2017-08-09) [2025-10-10]. https://news.foodmate.net/2017/08/439248.html
Food News Center. The automatic detention of chinese food by the U.S. FDA in July 2017 (summarized in July) [EB/OL]. (2017-08-09) [2025-10-10]. https://news.foodmate.net/2017/08/439248.html

[30] 方琦, 张俊, 周锦云. 加工过程对柑橘罐头多菌灵残留的影响[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(9): 1599–1603.
FANG Q, ZHANG J, ZHOU JY. Effect of processing on carbendazim residue in canned citrus [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2018, 30(9): 1599–1603.

[31] 方琦. 多菌灵在柑橘罐头加工过程中残留及降解方法的研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2018.
FANG Q. Study on residue and degradation of carbendazim in processing of canned citrus [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2018.

[32] 夏清华. 柑橘果实中有机磷类农药残留监测及其受加工处理的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
XIA QH. The monitoring of organophosphorus pesticide residues in citrus and evaluation of the impact of handling and processing [D]. Chongqing: Southwest University, 2020.

[33] 董超, 赵其阳, 李晶, 等. 吡唑醚菌酯在柑橘汁加工过程中的残留动态[J]. 农药学学报, 2021, 23(6): 1219–1226.
DONG C, ZHAO QY, LI J, *et al*. Residual dynamics of pyraclostrobin in citrus juice processing [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(6): 1219–1226.

[34] ACOGLU B, OMEROGLU P, YOLC I. Effectiveness of different type of washing agents on reduction of pesticide residues in orange (*Citrus sinensis*) [J]. LWT, 2021, 7(147): 111690.

[35] 陈亨业, 邓高琼, 付海燕, 等. 农产品中内吸性农药残留检测技术与研究进展[J]. 化学试剂, 2020, 42(10): 1139–1147.
CHEN HY, DENG GQ, FU HY, *et al*. Detection technology and research progress of systemic pesticide residues in agricultural products [J]. Chemical Reagents, 2020, 42(10): 1139–1147.

[36] 孟潇, 丁洪流, 刘世娟, 等. 内吸性农药快速检测技术研究现状[J]. 食品工业, 2025, 46(9): 277–281.
MENG X, DING HL, LIU SJ, *et al*. Research status of rapid detection technology for systemic pesticides [J]. The Food Industry, 2025, 46(9): 277–281.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)