

臭氧处理对采后马水桔有机磷农药 残留降解的研究

杨娟^{1,2}, 李拥军³, 司徒满泉^{1,4}, 王迎¹, 赖健^{1*}

(1. 仲恺农业工程学院, 广东 广州 510025; 2. 佛山市三水区农产品质量安全检测中心, 广东 佛山 528100;
3. 中山市农产品质量监督检验所, 广东 中山 528403; 4. 广东轻工职业技术学院, 广东 广州 510300)

摘要: 采用臭氧水处理、乙腈萃取和气相色谱法(GC)分析, 对采后马水桔果实中的有机磷农药降解效果进行研究, 探讨臭氧水质量浓度、处理时间及处理温度等因素对臭氧降解有机磷农药效果的影响。结果表明: 采后马水桔果实在温度为 0 ℃、质量浓度为 5 mg/L 的臭氧水中浸泡处理 6 min, 有机磷农药的降解效果最好, 30 d 后测得磷铵、治螟磷、甲基异柳磷和毒死蜱的降解率分别达到 81%、81%、85%、82%, 马水桔果实中的大部分农药残留得到降解清除。

关键词: 马水桔; 臭氧; 有机磷农药; 残留; 降解

中图分类号: S481+.8 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2013)11-0098-04

Degradation Effect of Organophosphorus Pesticide Residue in Postharvest Mashui Orange by Ozone

YANG Juan^{1,2}, LI Yong-jun³, SITU Man-quan^{1,4}, WANG Ying¹, LAI Jian^{1*}

(1. Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510025, China;
2. Sanshui District Agricultural Products Quality and Security Inspection Center of Foshan City, Foshan 528100, China;
3. Zhongshan Quality Supervision and Inspection Institute of Agricultural Products, Zhongshan 528403, China;
4. Guangdong Light Industry Vocational and Technical College, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The degradation characteristics of organophosphorus pesticide in Mashui orange by the advanced ozonation system were studied, with acetonitrile extraction and gas phase chromatography. The effects of ozone water concentration, temperature and handling time on the removal rate of organophosphorus pesticide were also investigated. The test results showed that there was the best degradation effect of organophosphorus pesticide residue when Mashui orange was soaked in ozone water of 0 ℃, 5 mg/L for 6 min. After 30 days, the degradation rate of ammonium phosphate, sulfotepp, isofenphos-methyl and chlorpyrifos was up to 81%, 81%, 85% and 82%, respectively, indicating that most organophosphorus pesticide residue was degraded.

Key words: Mashui orange; ozone; organophosphorus pesticide; residue; degradation

马水桔是广东省“四大名桔”之一, 原产广东省阳春市马水镇, 至今已有 300 多年的栽培史。目前, 阳春市马水桔种植面积已达 1.3 万 hm², 年产量超过 50 万 t, 产值超 11 亿元, 有 20 多万农民种植马水桔。马水桔品质优良, 果皮薄、色泽金黄油亮, 果肉

橙黄, 肉质细嫩、化渣, 少核或无核, 汁多; 味清甜香有蜜味, 适合男女老少的口感, 百食不厌。

马水桔在生长过程中经常受到病虫害的侵染, 导致果实病烂, 造成减产。果农常使用磷铵(phosphamidon)、治螟磷(sulfotep)、毒死蜱(chlorpyri-

收稿日期: 2013-05-03

基金项目: 广东省科技计划项目(2009B020201010)

作者简介: 杨娟(1983-), 女, 广东云浮人, 农艺师, 在读硕士研究生, 主要从事农药残留检测工作。

E-mail: yeung8271@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 赖健(1957-), 男, 江西崇义人, 教授, 本科, 主要从事食品安全方面的研究工作。E-mail: jianlai338@yahoo.com.cn

fos)及甲基异柳磷(isofenphos-methyl)等具有较强杀虫效力的现代有机磷农药来防治病虫害,以达到较理想的增产效果^[1]。但这些有机磷农药对人体内的胆碱酯酶具有抑制作用,能阻断人体神经递质的传递,引起肌肉麻痹,造成中毒^[2]。另外有关流行病学调查显示,恶性肿瘤发病率的逐年上升与农药残留有关^[3]。

近年来,臭氧处理技术在果蔬储藏保鲜和食品加工上的研究与应用日渐广泛^[4-7],并成为国内外应用研究与技术开发的热门课题^[8-10]。本试验研究了不同条件下臭氧处理对采后马水桔果实中有机磷农药的降解效果,以期为臭氧处理技术在降解采后马水桔果实农药残留上的应用提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试水果 马水桔由阳春市马水镇提供。

1.1.2 试剂 磷铵标准品 100 mg/L、治螟磷标准品 100 mg/L、毒死蜱标准品 100 mg/L、甲基异柳磷标准品 100 mg/L(溶剂均为丙酮),由农业部环境保护科研监测所提供,4℃避光保存。乙腈、氯化钠、丙酮均为色谱纯。试验用水为超纯水。

1.1.3 仪器和设备 7890 气相色谱仪(DB-1701 毛细管柱、FPD 后检测器),安捷伦公司生产;Elix3+30 Ltank+MILLI-QG 型超纯水发生器,美国 Millipore 公司生产;MS3 涡旋振荡器,德国 IKA 公司生产;HY-5 回旋振荡器,江苏金坛康氏有限公司生产;A11 样品切碎机,德国 IKA 公司生产;T19 高速匀浆机,德国 IKA 公司生产;N-EVAP/24 水浴氮吹仪,Organomation 公司生产;SOZ-YWS 型高浓度臭氧水生成机,奥联科技公司生产;S-45 型在线水中臭氧浓度测定仪,上海林诺仪器仪表有限公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 马水桔的臭氧处理 取 6 箱马水桔(每箱 60 个),均用含 1.0 mg/L 磷铵、1.0 mg/L 治螟磷、1.0 mg/L 毒死蜱、1.0 mg/L 甲基异柳磷的混合标准溶液浸泡 10 min,取出自然晾干,随机抽取其中 2 个(下同)立即测定农药残留量。第 2 天取其中 5 箱马水桔分别用 0℃、2 mg/L 的臭氧水浸泡 2、4、6、8、10 min,之后取出自然晾干,立即上机检测农药残留量。第 6 箱马水桔为对照组,不进行臭氧水处理(即处理 0 min)。以后每隔 2 d 检测一次农药残留量,持续检测 30 d。在选出臭氧水最佳处理时间的基础上,采用相同的处理方法,进一步筛选臭氧水的适宜浓度和温度。

1.2.2 样品中有机磷农药的提取 马水桔经过样品切碎机匀浆后作为试样,称取 25.00 g(准确至 0.01 g)于烧杯中,加入 50 mL 乙腈,在匀浆机中高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤,收集滤液 40~50 mL 到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 三角锥瓶中,盖上盖子,剧烈振荡 10 min,室温下静置 10 min,使乙腈与水分层,取静置后的上层乙腈溶液 10.0 mL,80℃下用氮气吹干,用 5.0 mL 丙酮定容,供气相色谱分析和外标法定量^[11-12]。

1.2.3 气相色谱测定

1.2.3.1 色谱条件 弹性石英毛细管色谱柱(DB-1701),30 m×0.32 mm(id)×0.25 μm,FPD 检测器;进样口温度 220℃,氦气流速 75 mL/min,空气流速 100 mL/min;载气:高纯氮气,流速 6.9 mL/min,尾吹量 15 mL/min;不分流进样,进样量 1 μL;程序升温:起始温度 80℃,以 15℃/min 升至 250℃,保持 2 min;检测器 250℃。

1.2.3.2 计算公式 (1)试样中农药残留量的计算

公式为: $X = \frac{A_i \times C_s \times V}{A_s \times m}$,式中: X 为试样中被测农药残留量(mg/kg), A_i 为样品溶液中被测农药的峰高或者峰面积; A_s 为标准工作溶液中被测农药的峰高或者峰面积; C_s 为标准工作溶液中被测农药的质量浓度(mg/L), V 为样品最终定容体积(mL), m 为称取的样品量(g)。

(2)试样中农药降解率的计算公式为: $\rho = \frac{X_1 - X_i}{X_1} \times 100\%$,式中: ρ 为农药降解率(%), X_1 为试样浸泡农药当天被测的农药残留量(mg/kg), X_i 为样品经臭氧处理第 i 天被测的农药残留量(mg/kg)。

(2)试样中农药降解率的计算公式为: $\rho = \frac{X_1 - X_i}{X_1} \times 100\%$,式中: ρ 为农药降解率(%), X_1 为试样浸泡农药当天被测的农药残留量(mg/kg), X_i 为样品经臭氧处理第 i 天被测的农药残留量(mg/kg)。

(2)试样中农药降解率的计算公式为: $\rho = \frac{X_1 - X_i}{X_1} \times 100\%$,式中: ρ 为农药降解率(%), X_1 为试样浸泡农药当天被测的农药残留量(mg/kg), X_i 为样品经臭氧处理第 i 天被测的农药残留量(mg/kg)。

2 结果与分析

2.1 臭氧水处理时间对马水桔中有机磷农药残留的影响

考虑到臭氧水本身的不稳定性,本研究考察臭氧水对马水桔处理的时间为 0~10 min。从图 1-4 可以看出,臭氧水处理后 4 种有机磷农药的残留量均明显降低,且随着测定时间的延后而下降。臭氧水处理 0~6 min 时,随着处理时间的延长,4 种农药的残留量均呈现下降趋势,进一步增加处理时间至 8 min 和 10 min,农药残留量反而有所增加。分析其原因,臭氧水的稳定性差,时刻发生强烈的氧化还原反应,有效成分会随着时间的延长而变少,因而长时间处理的效果并不是最好。本试验中,4 种有机磷农药均是臭氧水处理 6 min 后的残留量最低,因此,将 6 min 作为臭氧水处理的最佳时间。

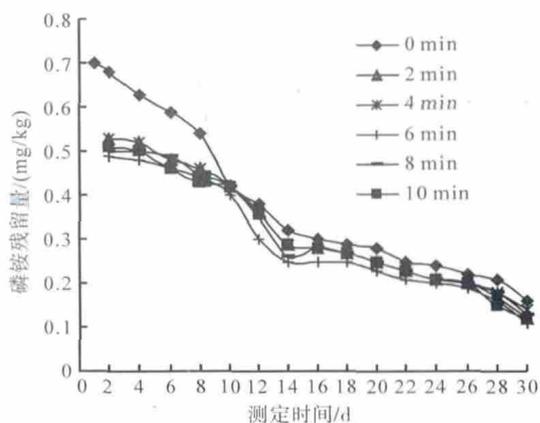


图 1 臭氧水处理时间对磷铵残留的影响

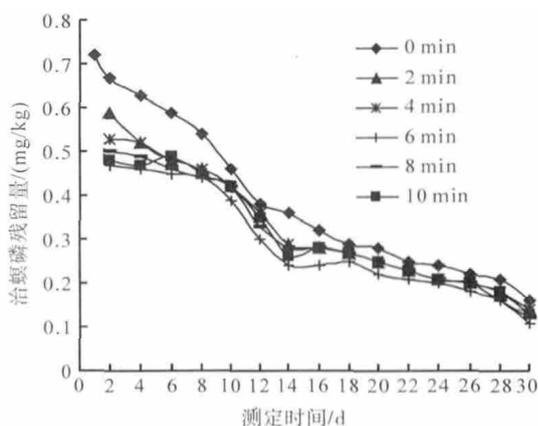


图 2 臭氧水处理时间对治螟磷残留的影响

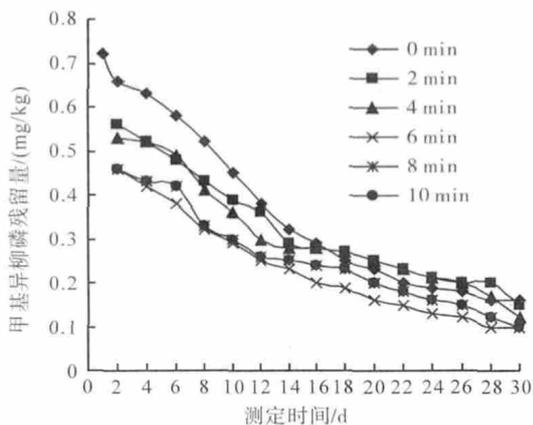


图 3 臭氧水处理时间对甲基异柳磷残留的影响

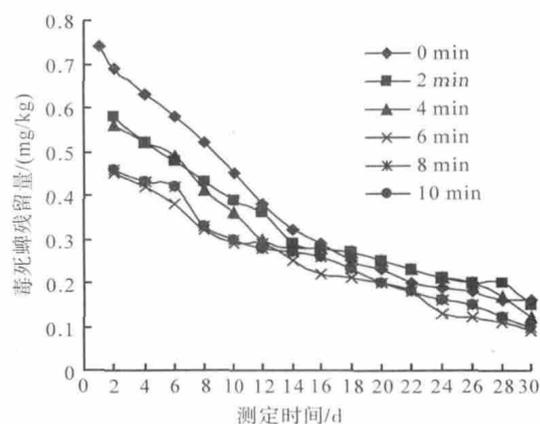


图 4 臭氧水处理时间对毒死蜱残留的影响

2.2 臭氧水质量浓度对马水桔中有机磷农药残留降解的影响

在其他条件相同的情况下,采用不同质量浓度(1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 mg/L)的臭氧水处理马水桔相同时间(6 min),第 30 天分别测定有机磷农药残留量,计算农药降解率。从图 5 可以看出:在低质量浓度时,随着臭氧水质量浓度的增加,4 种农药的降解效果均显著增强,当臭氧水质量浓度达到 5 mg/L 时,磷铵、治螟磷、甲基异柳磷和毒死蜱的降解率分别为 81%、81%、85%、82%。之后随着臭氧水质量浓度的继续上升,4 种有机磷农药的降解率却无明显变化,这可能与马水桔中农残本底含量低有关。在较高质量浓度时,臭氧属于过量物质,浓度条件的改变对农药残留的影响不大,而在低质量浓度时,臭氧水质量浓度的改变直接影响到参加氧化反应的有效物质的量,因而对残留量的影响较大。4 种有机磷农药均是在臭氧水质量浓度为 5 mg/L 时的降解效果最好,因此,下一步试验选用质量浓度为 5 mg/L 的臭氧水进行处理。

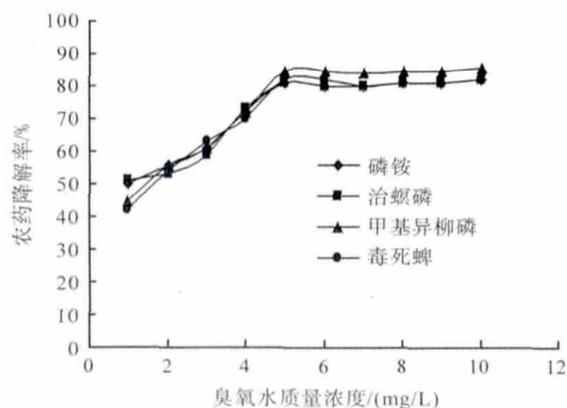


图 5 臭氧水质量浓度对有机磷农药降解率的影响

2.3 臭氧水温度对马水桔中有机磷农药残留降解的影响

在臭氧质量浓度相同(5 mg/L)的条件下,以不同温度(0、5、10、15、20、25、30、35、40 °C)的臭氧水分别处理马水桔 6 min,第 30 天测定农药残留情况,以考察臭氧水温度对马水桔中有机磷农药残留降解的影响。图 6 表明:臭氧水温度为 0 °C 时,磷铵、治螟磷、甲基异柳磷和毒死蜱的降解率均达到最高,分别为 81%、81%、85%、82%,之后随着臭氧水温度的增加,4 种有机磷农药的降解率呈波动性下降趋势。这主要是因为随着水温的升高,水中臭氧不稳定、易分解,导致参加降解反应的臭氧量减少。

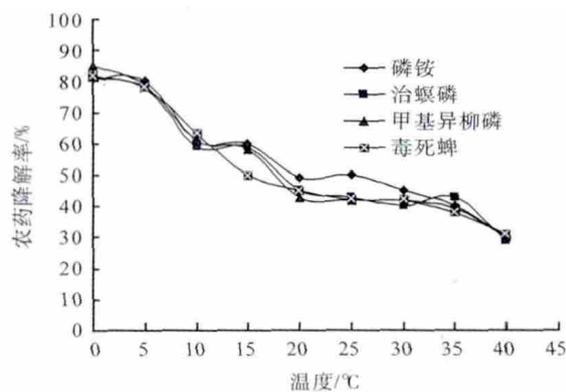


图 6 温度条件对有机磷农药降解率的影响

3 结论

本研究采用不同温度、不同质量浓度的臭氧水对采后马水桔果实处理不同时间,以降解采后马水桔果实中残留的有机磷农药。结果表明:采后马水桔果实温度为 0 °C、质量浓度为 5 mg/L 的臭氧水中浸泡处理 6 min,果实中所含有机磷农药的降解效果最好,处理后 30 d 磷铵、治螟磷、甲基异柳磷和毒死蜱的降解率分别为 81%、81%、85%、82%,可见马水桔果实中的农药残留大部分得到了降解清除。

参考文献:

- [1] 李鹏,张子德,王琦,等.次氯酸钙对氧化乐果农药残留降解的研究[J].食品工业科技,2006(4):86-88.
- [2] 吴永宁.科学看待食品农药残留[J].中国社区医师,2002,18(11):23-26.
- [3] 孟玲,翁霞,刘长江.利用植物酯酶快速检测有机磷农药残留的研究进展[J].农药,2006,45(5):306-308.
- [4] 夏静,姚自鸣,宋学芬,等.果蔬保鲜延储中臭氧及负氧离子应用效果[J].北方园艺,1998(1):38-39.
- [5] Smilanick J L, Margosan D M, Mlikota Gabler F. Impact of ozonated water on the quality and shelf-life of fresh citrus fruit, stone fruit, and table grapes [J]. Ozone Science and Engineering, 2002, 24: 343-356.
- [6] 杨绍艳,王文生,董成虎.臭氧处理对磨盘柿采后生理生化变化的影响[J].华北农学报,2008,23(5):198-201.
- [7] 刘晓军,王群.冬枣的湿冷保鲜技术研究[J].山西农业科学,2001,29(3):73-76.
- [8] Rip G Rice. Century 21 — Pregnant with ozone [J]. Ozone Science and Engineering, 2002, 24: 1-15.
- [9] 方敏,沈月新,方竟,等.臭氧水稳定性的研究[J].食品科学,2002,23(9):39-43.
- [10] 张桂祥,林修光.臭氧水稳定性与杀菌性的试验观察 [J].现代预防医学,2007,34(9):1772-1773.
- [11] 沈晓婉.色谱法在食品分析中的应用[M].北京:北京大学出版社,1992:95-96.
- [12] 马建强,甘春芳,封剑飞.气相色谱-火焰光度检测法测定蔬菜甲胺磷残留量[J].广西师范学院学报,2001,18(2):18-20.
- [13] 王秀珍,黄敬峰,李云梅,等.水稻叶面积指数的高光谱遥感估算模型[J].遥感学报,2004,28(1):47-52.
- [14] 薛利红,曹卫星,罗卫红,等.光谱植被指数与水稻叶面积指数相关性的研究[J].植物生态学报,2004,28(1):47-52.
- [15] 唐延林,黄敬峰,王秀珍,等.水稻、玉米、棉花的高光谱及其红边特征比较[J].中国农业科学,2004,37(1):29-35.
- [16] 唐延林,王秀珍,王珂.利用光谱法测定水稻生物物理参数及其与光谱变量的相关性研究[J].贵州大学学报:农业与生物科学版,2002,21:327-331.
- [17] 唐延林,王人潮,王秀珍,等.水稻叶面积指数和叶片生化成分的光谱法研究[J].华南农业大学学报:自然科学版,2003,24(1):4-7.
- [18] 黄文江,王纪华,刘良云,等.冬小麦红边参数变化规律及其营养诊断[J].遥感技术与应用,2003(18):206-211.
- [19] Zhu Y, Yao X, Tian Y, et al. Analysis of common canopy vegetation indices for indicating leaf nitrogen accumulations in wheat and rice [J]. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 2008, 10(1): 1-10.
- [20] 吕雄杰,潘剑君,张佳宝,等.水稻冠层光谱反射特征及其与叶面积指数关系研究[J].土壤,2004,19(1):24-29.
- [21] 薛利红,曹卫星,罗卫红,等.光谱植被指数与水稻叶面积指数相关性的研究[J].植物生态学报,2004,28(1):47-52.
- [22] 李映雪,谢晓金,徐德福.高光谱遥感技术在作物生长监测中的应用研究进展[J].麦类作物学报,2009,29(1):174-178.

(上接第 35 页)

- [11] 王秀珍,黄敬峰,李云梅,等.水稻叶面积指数的高光谱遥感估算模型[J].遥感学报,2004,28(1):47-52.
- [12] 薛利红,曹卫星,罗卫红,等.光谱植被指数与水稻叶面积指数相关性的研究[J].植物生态学报,2004,28(1):47-52.
- [13] 唐延林,黄敬峰,王秀珍,等.水稻、玉米、棉花的高光谱及其红边特征比较[J].中国农业科学,2004,37(1):29-35.
- [14] 唐延林,王秀珍,王珂.利用光谱法测定水稻生物物理参数及其与光谱变量的相关性研究[J].贵州大学学报:农业与生物科学版,2002,21:327-331.
- [15] 唐延林,王人潮,王秀珍,等.水稻叶面积指数和叶片生化成分的光谱法研究[J].华南农业大学学报:自然科学版,2003,24(1):4-7.
- [16] 黄文江,王纪华,刘良云,等.冬小麦红边参数变化规