

用臭氧降解蔬菜中的殘留農藥

章維華, 陳道文, 楊紅, 朱紅梅

(南京農業大學理學院, 江蘇南京210095)

摘要: 以HPLC和GC2MS 為檢測手段, 對臭氧降解大白菜中農藥殘留進行了研究。結果表明, 用臭氧處理時間愈長, 大白菜中農藥愈易降解, 處理30 min 後, 久效磷、甲基對硫磷、樂果及滅多威的降解率均超過50%。

關鍵字: 蔬菜; 農藥殘留; 臭氧; 檢測

中圖分類號: S48118

文獻標識碼: A

文章編號: 1000 2030 (2003) 03 0123 03

Study on degradation of pesticide residues in vegetable by ozone

ZHANG Wei2hua, CHEN Dao-wen, YANG Hong, ZHU Hong-mei

(College of Science, Nanjing Agric Univ, Nanjing 210095, China)

Abstract: The pesticide residues in vegetable handled by ozone were determined by HPLC or GC2MS. The results showed that the contents of pesticide residues were declining with the handling time. The degradation ratio of four pesticides (monocrotophos, dimethoate, parathion2methyl and methomyl) residue all exceeded 50% in 30 minutes.

Key words: vegetable; pesticide residue; ozone; determination

近年來, 因水果、蔬菜等農作物農藥殘留超標引起中毒事件時有發生, 已引起人們高度關注。為保障人們的身體健康和生命安全, 採取技術手段降解農產品中的殘留農藥是一項可採用的應急措施。臭氧具有消毒、除臭、殺菌、防黴、保鮮等多種功效, 其化學特徵是具有強氧化性質, 可與蔬菜、水果中殘留的有機磷或氨基甲酸酯類農藥發生反應, 生成相應的酸、醇、胺或其氧化物等。這些小分子化合物大多無毒, 溶于水, 可被洗滌除去。清華大學楊學昌在國內率先研究了臭氧降解農藥殘留技術, 並申請了國家專利[1], 但其公開文獻未說明詳細內容。龔勇等對臭氧消解水中殘留農藥進行了研究, 證實了臭氧對水中殘留農藥的降解作用[2]。目前, 已有很多高效、小型化臭氧發生器用於生產及用作降低農藥殘留、殺菌消毒的家用蔬菜和水果清洗機, 並投放市場。為研究這種應用技術的實際效果, 筆者選擇常見的4種有機磷及氨基甲酸酯殺蟲劑和普通的臭氧發生器, 對臭氧降解農藥殘留進行了試驗研究。

1 材料和儀器

1.1 試驗樣品

品質分數為20%的滅多威乳油(常州農藥廠生產)、50%樂果乳油(鹽城市大豐農藥廠生產)、40%久效磷乳油(張家港市第二農藥廠生產)、50%甲基對硫磷乳油(連雲港市第二農藥廠生產)。大白菜, 從農貿市場購得。

1.2 試劑和儀器

甲醇、乙腈為色譜純, 丙酮為分析純。

Waters 高效液相色譜儀; H66025 超聲清洗機; SHAKER BATH 恒溫振盪器; Buchi 011 真空旋轉濃縮儀; 超氧解毒清洗機(江蘇萬達公司); HP 5890 MSD (5890/5971A) 氣質聯用儀。

收稿日期: 2002 09 10

作者簡介: 章維華(1970), 講師, 從事有機化學和農藥化學的教學與研究。Tel: 025 4395207

2 試驗方法

稱取大白菜約510 kg，去根後切碎，鋪放在潔淨的大瓷盤中。按1?1 000 配製藥液，採用單獨或混合噴藥的方法，噴藥量約為田間常規施藥量的3 倍。噴藥後約4 h，待蔬菜表面藥液充分乾燥，進行臭氧降解處理。在幾隻20 cm ×20 cm 的玻璃方缸中分別放入蒸餾水約2 000 mL，將施藥後的菜葉全部浸沒在水中，開啟超氧解毒淨化機，處理時間分別為15 和30 min。同時設等量清水浸泡為對照。處理後的菜葉從水中撈出，置潔淨醫用瓷盤中，風扇吹幹，稱數份試樣，每份重50 g。

滅多威的提取與純化按GB14877—1994 中的方法進行。以甲醇為提取劑，低溫下真空旋轉濃縮去除提取劑，用甲醇定容至10 mL，用HPLC 法測定殘留量。

樂果、久效磷的提取與純化按GB/ T5009120—1996 方法進行。將甲醇與乙腈的混合液在超聲波下溶解，定容至10 mL，HPLC 法測定殘留量。

甲基對硫磷提取和純化方法同樂果和久效磷。以全氯苯為內標物，用丙酮定容至5 mL，用GC2MS法測定殘留量。

3 殘留測定條件

3.1 滅多威的殘留測定條件(HPLC 法: 按HG2611—1994 中仲裁法進行)

儀器: Waters 高效液相色譜儀，帶可變紫外檢測器；色譜柱: 319 mm ×300 mm 不銹鋼柱，內填 μ Bondapak C18 1 0 μ m；流動相: V (甲醇) ?V (水) = 4 0 ?6 0；UV 檢測波長: 2 2 5 nm；流速: 0 1 8 mL·min⁻¹；進樣量: 20 μ L；保留時間: 718 min。

3.2 樂果和久效磷的殘留測定條件(HPLC 法)

儀器、色譜柱和流動相與滅多威測定相同；UV 檢測波長: 230 nm；流速: 019 mL·min⁻¹；進樣量:20 μ L；保留時間: 久效磷約718 min，樂果約1010 min。

3.3 甲基對硫磷的殘留測定條件(GC2MS 法)

儀器: HP 5890 MSD (5890/ 5971A)；色譜柱: HP 5 (30 m ×0125 mm ×0125 μ m)；柱室溫度: 80C程式升溫，至280 C後恆溫30 min；升溫速率: 8 C·min⁻¹；掃描品質範圍: 50~500。

4 結果與分析

從表1、表2 和表3 可看出，甲基對硫磷和滅多威經30 min 臭氧處理後，降解率均達到85 %以上，樂果和久效磷亦達到了50 %以上。說明臭氧降解蔬菜殘留農藥的效果是顯著的，且處理時間越長，殘留農藥的降解越徹底。

表1 滅多威的臭氧降解試驗結果(HPLC 法)
Table 1 ?The re sults of methomyl degraded by ozone (HPLC)

編號	處理時間	峰面積平均值	降解率/ %	編號	處理時間	峰面積平均值	降解率/ %
No.	t/ min	Average of peak area	Degradation ratio	No.	t/ min	Average of peak area	Degradation ratio
1	15	13 076 458	78.95	CK1	15	62 120 940	0
2	30	8 054 617	86.22	CK2	30	58 463 207	0

表2 樂果和久效磷的臭氧降解試驗結果(HPLC 法)

Table 2 The results of dimethoate and monocrotophos degraded by ozone (HPLC)

編號	處理時間	樂果 Dimethoate		久效磷 Monocrotophos	
		峰面積平均值	降解率/ %	峰面積平均值	降解率/ %
No.	t/ min	Average of peak area	Degradation ratio	Average of peak area	Degradation ratio
1	15	3 289 406	51.00	9 351 794	45.44
2	30	2 359 407	63.42	7 549 032	54.74
CK1	15	6 713 073	0	17 298 901	0
CK2	30	6 450 463	0	16 680 579	0

表3 甲基對硫磷的臭氧降解試驗結果(GC2MS 法)

Table 3 The results of parathion2methyl degraded by ozone (GC2MS)

編號	t/ min	保留時間/ min	峰面積的平均值	面積比3 3	降解率/ %
No.		Retention time	Average of peak area	Area ratio	Degradation ratio
1a/ b*	15	16.696/ 14.296	62 048/ 8 255 051	0.007 516	52.42
2a/ b	30	16.712/ 14.317	1 828/ 970 139	0.001 884	87.57
CK1a/ b	15	16.704/ 14.336	8 532 761/ 540 390 183	0.015 790 0	0
CK2a/ b	30	16.710/ 14.390	538 170/ 35 500 814	0.015 160	0

a* 表示甲基對硫磷, b 表示內標物——全氯苯;** 表示a 與b 的峰面積之比。

a* - parathion2methyl , b - internal standard substance Chexachloro2benzene) ; **the area ratio of a/ b

5 討 論

久效磷和樂果的降解率相對較低,其原因可能是由於它們的水溶性較好。對照實驗中,原藥在水中浸泡時大量溶于水而使空白值偏小,導致降解率偏低。

臭氧的作用機制是通過其分解放出新生態氧,新生態氧具有強氧化能力,且可以穿過細胞壁進入生物體而起作用[3]。龔勇等的研究結果表明臭氧對水中殘留農藥的降解更徹底[2]。可以推測,新生態氧溶于水後對水中殘留農藥的氧化降解比進入蔬菜後對殘留農藥的氧化降解要容易得多,這可能是導致蔬菜所含殘留農藥降解率相對較低的內在原因。久效磷和樂果降解率比甲基對硫磷和滅多威低,可能亦與此有關係。對臭氧在生物體內的氧化降解作用需要進一步深入研究。由於此次檢測的農藥品種較少,所得結論是否具有普遍性還有待於進一步擴大試驗範圍加以驗證。

參考文獻:

- [1] 楊學昌,王真,高宜德,等. 蔬菜水果農藥殘留處理的新方法[J]. 清華大學學報(自然科學版), 1997(9): 13~15.
- [2] 龔勇,秦冬梅. 臭氧消解水中殘留農藥的試驗研究[J]. 農藥科學與管理, 1999, 20 (2): 16~17.
- [3] 鄧曼適. 臭氧消毒技術原理及其應用前景分析[J]. 華南建設學院西院學報, 2000, 8 (3): 54~68.

責任編輯: 夏愛紅



© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.

<http://www.cnki.net>