

臭氧对青菜中3种有机磷农药去除效果及Vc和类胡萝卜素含量的影响

余向阳^{1,2}, 陈峰³, 徐敦明², 刘贤进¹, 张兴²

(1 江苏省农业科学院 食品质量安全与检测研究中心, 江苏 南京 210014;

2 西北农林科技大学 无公害农药研究服务中心, 陕西 杨凌 712100;

3 福建省农业科学院 植物保护研究所, 福建 福州 350013)

[摘要] 为综合评价臭氧在蔬菜产后处理中降低有机磷农药残留的作用及其对蔬菜营养成分的影响, 分别采用不同浓度臭氧水和水中持续通臭氧浸泡两种处理方式, 模拟测定臭氧对青菜中有机磷农药残留的去除效果, 及臭氧处理对青菜中Vc、类胡萝卜素含量的影响。结果表明, 臭氧可加快去除水浸泡处理青菜中的残留农药, 且以水中持续通臭氧处理效果更佳; 青菜中残留农药敌敌畏、乐果和毒死蜱的浓度分别为11.22, 6.31和7.04 mg/kg时, 以0.119 mol/L NaHCO₃水溶液浸泡, 并持续通臭氧处理30 min, 去除率分别为79.32%, 63.26%和65.54%; 臭氧水处理对青菜中Vc含量基本没有影响, 但明显降低类胡萝卜素含量。

[关键词] 臭氧; 有机磷农药; 农药残留; Vc; 类胡萝卜素

[中图分类号] X592; S481.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)11-0150-05

加强农产品质量监控, 有效降低农药残留量, 不仅要加强生产过程管理, 同时还要加强农产品产后加工处理研究, 以采取有效的技术手段降低农药残留量^[1]。臭氧是一种强氧化剂, 在水中有极强的氧化分解能力, 可选择性的与化合物中杂原子发生反应, 并最终使化合物转化为小分子物质。由于大部分农药本身含有杂原子, 所以容易被臭氧降解^[2]。Ong等^[3]研究表明, 臭氧处理对苹果和苹果汁中残留的谷硫磷、盐酸克螨脒和克菌丹的去除效果均较明显。Hwing Eun-Sun等^[4]研究表明, 用臭氧水处理30 min后, 苹果上的代森锰锌残留量降低90%以上。沈群等^[5]用7.0 mg/L臭氧处理后水中百菌清的降解率可达100%。本文研究了臭氧对青菜中残留的3种有机磷农药的去除效果及对Vc、类胡萝卜素含量的影响, 以为综合评价利用臭氧进行产后农产品处理提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 供试材料 敌敌畏、毒死蜱、乐果标样, 由农业部农药检定所提供, 含量均大于99%; 80%敌敌

畏乳油(南通江山农药化工股份有限公司), 40%毒死本(毒死蜱)乳油(台湾惠光集团上海惠光化学有限公司), 40%乐果乳油(江苏大丰市农药厂), 食用小苏打(NaHCO₃)(市售)。青菜品种为上海青, 由江苏省农业科学院植物保护研究所提供, 生长期不施药。

1.1.2 仪器设备 气相色谱仪(Agilent 6890)、高速分散机(麒麟医用仪器厂)、旋转蒸发仪(Labconco)、多功能臭氧发生器(南京纯涯机电技术研究所, FCY-W3A, 臭氧产量2 000 mg/h)。

1.2 试验方法

1.2.1 青菜中农药残留量的测定 称取青菜样品10 g于100 mL匀浆瓶内, 加乙腈50 mL, 匀浆2 min, 加2 g左右酸洗活性炭, 振摇2 min后过滤。滤液中加入NaCl至饱和, 置250 mL分液漏斗中静置分层, 通过无水硫酸钠收集有机相, 水相用二氯甲烷50 mL萃取, 合并有机相, 减压浓缩后用丙酮准确定容至5 mL, 进行气相色谱(FPD)分析。气相色谱分析条件: 色谱柱, DB-17 石英弹性毛细管柱(30.0 m×0.53 mm×1.0 μm); 分流比20:1; 气体流速分别为载气(N₂)8.0 mL/min, 氢气75 mL/min, 空气

[收稿日期] 2005-01-21

[基金项目] 科技部重大攻关项目(2001BA804A27); 江苏省重点攻关项目(BE2003305)

[作者简介] 余向阳(1972-), 男, 湖北浠水人, 助理研究员, 博士, 主要从事农药残留及农药生物生态安全研究。
E-mail: yu981190@hotmail.com

100 mL/min, 补偿气(N₂)60 mL/min; 进样口温度 250 C, 柱温 160 C (1 min) $\xrightarrow{22\text{ C/min}}$ 260 C (4.5 min), 检测器温度 250 C。在此条件下, 敌敌畏、乐果、毒死蜱保留时间分别为 2.25, 5.73, 6.48 min。

1.2.2 水中臭氧含量的测定 参照蒋晓彤^[6]的方法进行。

1.2.3 类胡萝卜素含量的测定 青菜汁中类胡萝卜素含量测定参照 GB12291-90, 将青菜样品榨汁后进行测定; 青菜中 Vc 含量测定参照 GB6195-86。

1.2.4 载药菜样品准备 取敌敌畏、乐果和毒死蜱 3 种农药制剂用自来水稀释, 分别配制成 500 和 100 mg/L 药液。将新鲜洗净的青菜分别放入药液中浸泡 2 min, 并不停搅拌以保证药液涂布均匀, 取出后晾干, 制成不同农药残留量的载药菜, 并分别测定青菜样品中 3 种农药的初始残留量。

1.2.5 水中持续通臭氧对青菜中有机磷农药的去除效果 密闭的洁净玻璃缸内分别加 3 000 mL 自来水、0.012 mol/L NaHCO₃ 水溶液、0.119 mol/L NaHCO₃ 水溶液, 将载药菜完全浸没, 并立即通入臭氧。分别于通臭氧后 15, 30 min 取样测定青菜中的农药残留量, 计算去除率。同时设不通臭氧的自来水处理作对照。

1.2.6 不同起始浓度臭氧水对有机磷农药残留的去除效果 3 000 mL 自来水中分别通臭氧 60, 30 和 10 min, 制备不同浓度的臭氧水, 并立即将载药青菜样品完全浸泡其中, 15, 30 min 后分别取样测

定农药残留量, 计算去除率。

1.2.7 臭氧对青菜中 Vc 和类胡萝卜素含量的影响 青菜分别浸泡于 0.119 mol/L NaHCO₃ 水溶液及自来水中, 并通入臭氧, 分别测定 0, 15 和 30 min 后青菜中 Vc 和类胡萝卜素含量。

2 结果与分析

2.1 水中持续通臭氧对青菜中有机磷农药残留的去除效果

水中分别持续通臭氧 10, 15, 20, 25 和 30 min 后, 臭氧浓度分别为 0.42, 0.88, 1.38, 1.48 和 1.80 mg/L。不同浓度的臭氧水对青菜中残留农药的去除效果见图 1~3。由图 1~3 可知, 载药青菜用自来水浸泡处理 30 min 后, 敌敌畏、乐果的去除率为 30% 左右, 毒死蜱的去除率为 20% 左右, 表明自来水可去除青菜中的部分残留农药; 臭氧水浸泡处理可加快去除青菜中的残留农药, 且随通臭氧时间延长去除效果越明显。青菜中敌敌畏、乐果和毒死蜱 3 种农药的残留浓度分别为 11.22, 6.31 和 7.04 mg/kg 时, 自来水中通臭氧处理 30 min 后去除率分别为 64.38%, 47.87% 和 50.92%; 3 种农药的残留浓度分别为 3.86, 2.18 和 2.06 mg/kg 时, 通臭氧处理 30 min 后去除率分别为 54.29%, 43.28% 和 45.92%; 臭氧与 NaHCO₃ 水溶液联合处理可加快青菜中残留农药的去除效果, 0.119 mol/L NaHCO₃ 水溶液+臭氧处理 30 min 对敌敌畏、乐果和毒死蜱的去除率分别达到 79.32%, 63.26% 和 65.54%。

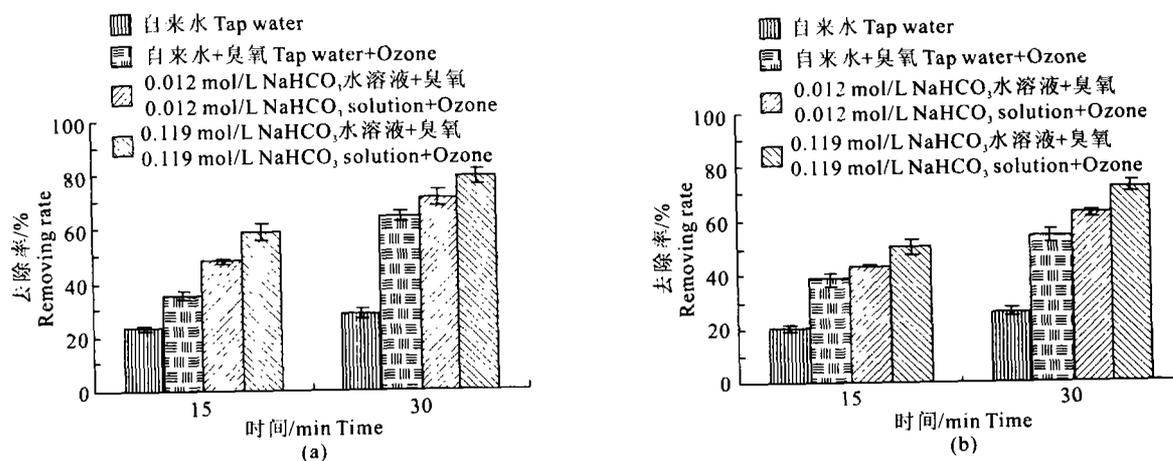


图 1 水中持续通臭氧对青菜中敌敌畏农药残留的去除作用

a. 11.22 mg/kg; b. 3.86 mg/kg

Fig.1 Removal of pesticide by continuously adding ozone into water

a. 11.22 mg/kg; b. 3.86 mg/kg

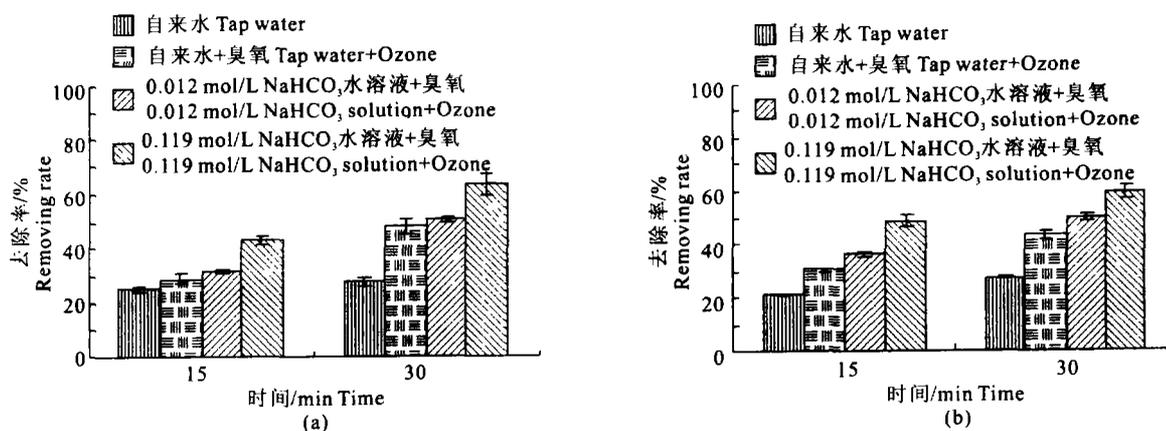


图 2 水中持续通臭氧对青菜中乐果农药残留的去除作用

a. 6.31 mg/kg; b. 2.18 mg/kg

Fig. 2 Removal of dimethoate by continuously adding ozone into water

a. 6.31 mg/kg; b. 2.18 mg/kg

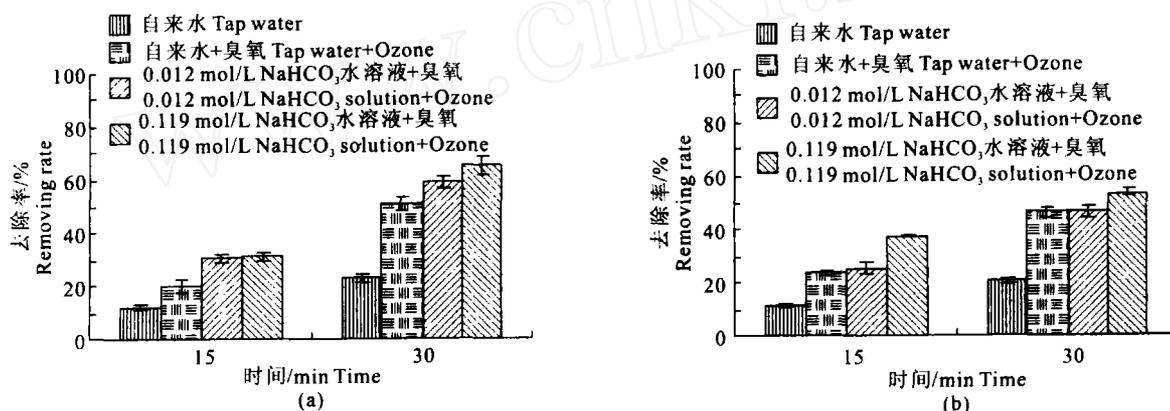


图 3 水中持续通臭氧对青菜中毒死蜱农药残留的去除作用

a. 7.01 mg/kg; b. 2.06 mg/kg

Fig. 3 Removal of chlorpyrifos by continuously adding ozone into water

a. 7.01 mg/kg; b. 2.06 mg/kg

2.2 不同起始浓度臭氧水对青菜中有机磷农药残留的去除效果

以不同起始浓度的臭氧水处理载药青菜,对有机磷农药的去除作用测定结果见表 1。由表 1 可知,臭氧起始浓度为 2.93 mg/L 时,浸泡 30 min,青菜

中残留的敌敌畏、乐果和毒死蜱 3 种农药的去除率分别为 46.35%, 45.42% 和 43.18%, 降解效果显著高于低浓度臭氧水。结合图 1 可见,用臭氧水浸泡青菜对残留农药的去除作用优于自来水,而且臭氧质量浓度越高,效果越明显。

表 1 不同起始浓度臭氧水对青菜中有机磷农药残留的去除效果

Table 1 Removal of pesticide residues on vegetables with ozone-based water

臭氧水质量浓度 (mg · L ⁻¹) (Ozone concentration)	去除率/% Removing rate ($\bar{x} \pm SD$)					
	敌敌畏 Dichlorvos		乐果 Dimethoate		毒死蜱 Chlorpyrifos	
	15 min	30 min	15 min	30 min	15 min	30 min
2.93	37.16 ± 2.32 a	46.35 ± 3.23 a	33.51 ± 2.32 a	45.42 ± 5.42 a	26.38 ± 2.75 a	43.18 ± 3.17 a
1.85	31.53 ± 3.65 a	38.24 ± 2.36 b	30.37 ± 1.11 a	36.70 ± 2.49 b	27.47 ± 1.96 a	35.76 ± 2.73 b
0.18	25.42 ± 2.87 a	39.45 ± 2.54 b	27.66 ± 0.46 a	34.86 ± 1.85 b	23.45 ± 1.24 a	32.70 ± 2.57 b

注:1. 载药青菜中敌敌畏、乐果和毒死蜱的残留浓度分别为 10.86, 7.12 和 6.86 mg/kg; 2. 表中同一列数据后标相同小写字母者表示在 5% 水平上无显著差异(Duncan 新复极差法)。下表同。

Note: 1. The residue concentrations of dichlorvos, dimethoate, and chlorpyrifos were 10.86, 7.12 and 6.86 mg/kg, respectively; 2. Means within a column, line followed by the different letter are significantly different ($P=0.05$). Next table is same.

水中持续通臭氧和不同起始浓度臭氧水两种处理方法对青菜中 3 种有机磷农药残留去除效果的比较结果见表 2。从表 2 可以看出,在通臭氧 30 min 条

件下,水中持续通臭氧处理对青菜中农药的去除效果显著高于自来水中通臭氧制备成含臭氧水溶液浸泡处理,而且浸泡处理时间越长效果越明显。

表 2 两种不同处理方法对残留农药的去除效果

Table 2 Comparison of the removal of pesticide residues on vegetables by tow means

处理方法 Treatment	去除率/%Removing rate ($\bar{x}\pm SD$)					
	敌敌畏 Dichlorvos		乐果 Dimethoate		毒死蜱 Chlorpyrifos	
	15 min	30 min	15 min	30 min	15 min	30 min
1.85 mg/L 臭氧水 1.85 mg/L Ozone solution+	31.53±3.65 a	38.24±2.36 a	30.37±1.14 a	36.70±2.19 a	27.47±1.96 a	35.76±2.78 a
水中持续通臭氧 Continuously adding ozone	35.62±2.03 a	64.38±2.05 b	28.72±2.46 a	47.87±2.62 b	25.31±2.36 a	50.92±3.53 b

2.3 臭氧对青菜中 Vc 和类胡萝卜素含量的影响

分别测定 0.119 mol/L NaHCO₃ 水溶液和自来水及其通入臭氧对青菜中 Vc 和类胡萝卜素含量的

影响,结果见表 3。由表 3 可见,两种处理方式对青菜中 Vc 含量基本没有影响;但臭氧水处理后,青菜中类胡萝卜素含量明显降低。

表 3 臭氧处理对青菜中 Vc 和类胡萝卜素含量的影响

Table 3 Effect of ozone on the content of Vc and carotenoid in vegetable

处理 Treatment	Vc/(mg·kg ⁻¹)			类胡萝卜素含量/(mg·L ⁻¹) Carotenoid		
	0 min	15 min	30 min	0 min	15 min	30 min
0.119 mol/L NaHCO ₃ 水溶液+臭氧	4.576±0.32 a	4.268±0.32 a	4.335±0.28 a	8.47±0.44 a	6.79±0.01 b	3.58±0.90 c
0.119 mol/L NaHCO ₃ solution+Ozone						
水+臭氧 Clear water+ Ozone	4.576±0.32 a	4.577±0.63 a	4.415±0.69 a	8.47±0.44 a	7.94±0.35 ab	3.68±0.76 c

3 结论与讨论

本研究分别采用水中持续通臭氧和不同起始浓度臭氧水浸泡两种处理,以评价臭氧对青菜中有机磷农药残留的去除效果,结果表明,臭氧可加快水洗处理青菜对残留农药的去除作用,而水中持续通臭氧处理效果更佳。

从本研究可以看出,通过持续通臭氧水浸泡处理蔬菜可以去除大部分残留农药,但并不能起到完全清除的作用。这可能是由于部分农药渗透到蔬菜叶片内部,不能与臭氧接触,从而影响有机磷与臭氧

发生反应。Ong 等^[3]比较了臭氧对苹果和苹果汁中残留农药的去除效果,结果表明臭氧处理对苹果汁中残留农药的去除作用(95%以上)明显高于苹果(50%~70%),其主要原因是臭氧可与苹果汁中残留农药充分接触,使降解反应发生更容易。

臭氧水处理对青菜中类胡萝卜素含量影响较大,表明在使用臭氧处理农产品时对农产品的品质有一定影响。臭氧对其他农产品中重要营养成分是否有破坏作用尚需要进一步研究,以指导合理使用臭氧。

[参考文献]

- [1] 骆爱兰,张存政,刘贤进,等. 产后农产品残留农药降解技术研究概况[J]. 农药科学与管理,2004,25(11):7-10.
- [2] HU Jian-ying, Takeshi Morita, Yasumoto Magara, et al. Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals[J]. Wat Res. 2000, 34(8):2215-2222.
- [3] 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.

- [4] Hwing Eun-Sun, Jerry N Cash, Matthew J Zabik. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(6): 3127-3132.
- [5] 沈群, 刘月, 王群, 等. 应用臭氧降解农药百菌清的试验研究[J]. *中国农业大学学报*, 2002, 7(4): 13-15.
- [6] 蒋晓彤. 经 O₃ 净水器处理后饮用水中 O₃ 含量测定方法探讨[J]. *中国公共卫生*, 2000, 16(8): 699.

Removal of 3 organophosphate insecticide residues with ozone and its influence on the content of Vc and carotenoid in vegetables

YU Xiang-yang^{1,2}, CHEN Feng³, XU Dun-ming², LIU Xian-jin¹, ZHANG Xing²

(1 Food Safety Research Center, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China;

2 R & D Center of Biorational Pesticide, Northwest A & F University, Yangling 712100, China;

3 Institute of Plant Protection, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China)

Abstract: To evaluate the removal effect of pesticide residue and the influence on the content of Vc and Carotenoid in vegetables with ozone, two methods, including continuously adding ozone into water and soaking with different original concentrations of ozone, were conducted by GC. The results showed that the ozone could accelerate the removal of pesticide by soaking vegetables in water, and continuously adding ozone into water could get better result, combos of NaHCO₃ and ozone had higher removing rates for residues than simply continuously adding ozone. When the residue concentrations of dichlorvos, dimethoate, and chlorpyrifos were 11.22, 6.31 and 7.04 mg/kg, the removing ratios for 30 min were 79.32%, 63.26% and 65.54% respectively, by soaking into 0.119 mol/L NaHCO₃ solution and continuously adding ozone. There was no significant difference in the content of Vc between CK and treatments, but the content of carotenoid was significantly reduced after treated with based-ozone clear water or NaHCO₃ solution. The value was reduced by 4.79 and 4.89 mg/L respectively after treated for 30 min.

Key words: organophosphate insecticides; residue removal; ozone; Vc; carotenoid