食品工业科技
Vol.35,No.04,2014

臭氧和碱水降解枸杞中四种有机磷农药残留技术对比研究

叶　英[1,2],索有瑞[1,*],韩丽娟[1,2],胡　娜[1,2],王洪伦[1]
(1.中国科学院西北高原生物研究所,青海西宁 810001;
2.中国科学院大学研究生院,北京 100049)

摘　要:枸杞中有机磷农药残留超标成了影响其品质的问题。通过臭氧处理和碱处理对比研究,观察两种方法对枸杞中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、三唑磷这四种有机磷农药残留的降解效果。实验结果表明,臭氧和碱水对以上四种有机磷农药均有不同程度的降解作用,其中臭氧对枸杞中敌敌畏的降解率达到了97.83%,碱水对枸杞中敌敌畏的降解率达到了98.68%。

关键词:枸杞,农药残留,碱水,臭氧,降解

Degradation of four kinds of organophosphorus pesticides in *Lycium barbarum* L. by using ozone and alkali liquor respectively

YE Ying[1,2],SUO You-rui[1,*],HAN Li-juan[1,2],HU Na[1,2],WANG Hong-lun[1]
(1.Northwest Plateau Biology Institute of Chinese Academy of Sciences,Xining 810001,China;
2.Graduate University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049,China)

Abstract:Organophosphorus pesticide residues in *Lycium barbarum* L. affect products' quality. Degradation of four kinds of organophosphorus pesticides,such as dichlorvos,dimethoate,malathion and triazophos,in *Lycium barbarum* L. were investigated by using ozone and alkali liquor respectively,Experimental results showed that both ozone and alkali liquor could degrade these four organophosphorus pesticides,degradation rate of dichlorvos in *Lycium barbarum* L. reached to 97.83% by using ozone,and the degradation rate reached to 98.68% by using alkali liquor.

Key words:*Lycium barbarum* L.;pesticide residues;alkali liquor;ozone;degradation
中图分类号:TS201.6　　**文献标识码**:A　　**文 章 编 号**:1002-0306(2014)04-0101-04

枸杞作为药食同源的中药和保健食品一直以来深受人们喜爱。近年来,随着现代医药学对枸杞药理作用及成分的深入研究及人们健康意识的普遍提高,国内外枸杞的消费量不断攀升,同时也带动了枸杞产业的迅猛发展。然而,枸杞含糖量高,种植过程中病虫害严重且防治难度大,采用化学农药防治病虫害,目前仍是保证其产量必不可少的有效手段。随着人们对食品安全问题的日益重视,各国针对食品农药残留制定的标准也越来越严格,目前我国尚难以在短期内从源头上解决农药残留超标的问题,为保障消费者的健康同时扩大枸杞产业的国内外市场,采取安全可靠的技术手段降解枸杞中的农药残留便成了一项必要措施。

农药残留降解的方法主要有生物降解[1-2]、化学降解[3-4]、光化学降解[5]、超声波降解[6-7]、洗涤剂降解[8-9]、电离辐射降解[10]等,近年来臭氧在农残降解方面的应用得到重视[11-14]。臭氧具有强氧化性,可与蔬菜、水果中残留的有机农药发生反应,强氧化剂或自由基的强氧化作用将农药分子的双键断开,苯环开环,破坏其分子结构,生成相应的酸、醇、胺或其氧化物等小分子化合物,这些小分子化合物大多无毒,溶于水,可被洗涤除去,且臭氧在水中可短时间内自行分解,没有二次污染。

有机磷农药作为一大类杀虫剂,由于其快速高效的杀虫特点被枸杞农户广泛使用,因此长期以来枸杞中有机磷农药残留超标也成了亟待解决的问题。据相关研究表明,碱对有机磷农药也有一定的降解作用。因此,本文将臭氧处理和碱处理这两种成本相对低廉的方法进行对比,观察其对枸杞中四种常见有机磷农药残留的降解效果。在枸杞产业相关工艺技术研究中,枸杞农残降解方法研究鲜见报道,利用臭氧与碱水降解农残不但绿色环保,而且成本低廉,易于实现工业化连续生产,值得推广。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

新鲜枸杞　采自格尔木枸杞基地 敌敌畏99.10%、

收稿日期:2013-07-03　*通讯联系人
作者简介:叶英(1983-),女,在读博士,研究方向:天然产物化学。
基金项目:国家级星火计划(2011GA870007)。

乐果98.30%、马拉硫磷98.91%、三唑磷99.60%　上海市农药研究所；乙腈、丙酮、碘化钾、浓硫酸、硫代硫酸钠、淀粉等　均为分析纯；氯化钠　140℃烘烤4h，置于干燥器内备用。

Agilent 7980A型气相色谱仪　具FPD检测器，美国安捷伦科技有限公司；N-EVAPTM-112型氮吹仪　Organomation Associate Jnc；CD-313型多功能食品加工机　佛山市顺德区肯德利电器实业有限公司；CF-YG5型臭氧发生器　北京山美水美环保高科技有限公司，臭氧产量5g/h。

1.2　实验方法

1.2.1　水中臭氧浓度的测定　吸取新制的臭氧水200mL，加入装有20mL 20%碘化钾溶液的碘量瓶中，混匀，再加入3mol/L硫酸溶液5mL，瓶口加塞，混匀后静置5min，用0.005mol/L的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时加入0.50%淀粉指示剂1mL，继续滴定至蓝色恰好消失为止，记录消耗的硫代硫酸钠的总量，并计算臭氧含量。

臭氧含量（mg/L）：$N=(24.00\times M\times V)/W$　　式（1）

式中，N：臭氧水浓度；M：硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度；V：滴定消耗的硫代硫酸钠体积，mL；W：臭氧水的取样量，mL。

同理，新制臭氧水分别放置5、10、15min后测定其浓度。

按上式计算得新制臭氧水浓度为3.24mg/L，新制臭氧水分别放置5、10、15min后其浓度分别为2.76、2.52、2.10mg/L。

1.2.2　枸杞样品的制备与处理　配制50mg/L的敌敌畏、乐果、马拉硫磷、三唑磷的混合农药。将清洗过的新鲜枸杞（100g/份）用配好的混合农药浸泡5min，取出，自然晾干表面药液，待用。

将载药枸杞分为4组，a组不经任何处理（对照），b组清水处理，c组碱水处理，d组臭氧水处理。清水处理为枸杞用清水浸泡洗涤5、10、15min，碱水处理为枸杞用浓度为3.0%的Na_2CO_3溶液浸泡洗涤5、10、15min，臭氧水处理为枸杞用制备好的臭氧水浸泡洗涤5、10、15min，臭氧水中加入少量活性炭、双氧水作为催化剂，初始臭氧水浓度为3.24mg/L。依次处理后，将枸杞样品放入多功能食品加工机中匀浆，并准确称取25g匀浆后试样，加入50mL乙腈，超声提取5min，过滤，滤液收集到装有6g无水氯化钠的100mL具塞量筒中，收集滤液45mL，剧烈振荡后室温下静置30min，使乙腈相与水相分层。从具塞量筒中吸取10mL乙腈溶液，置于梨形瓶中，45℃旋转蒸发至近干，加入2mL丙酮，转入刻度离心管中，再用3mL丙酮分三次洗涤梨形瓶，并转移至离心管，最后定容至5mL，经0.2μm微孔滤膜过滤后再进行测定。每处理重复3次。

1.2.3　添加回收率测定　在25g未载药枸杞匀浆中，添加4种农药标准品混合物，使添加浓度为0.5、1.0、1.5mg/kg，摇匀，静置平衡30min，按1.2.2方法提取，气相色谱检测，计算添加回收率。

1.2.4　气相色谱检测　Agilent 7980A气相色谱仪，具FPD检测器。色谱柱：Agilent DB-1701 30mm×0.25mm×0.25μm毛细管柱。操作条件：检测器温度250℃；进样口温度220℃；程序升温，起始柱温120℃，保持5 min，以20℃/min升温至260℃，保持20min。载气为高纯氮气，流速1.0mL/min。

此条件下4种农药的保留时间分别约为：敌敌畏10.08min、乐果15.32min、马拉硫磷16.80min、三唑磷28.49min。

四种农药标准曲线线性回归方程及回归线相关系数为：敌敌畏，$Y=1326.7X+152.13$，$R^2=0.9999$；乐果，$Y=273.27X+72.10$，$R^2=0.9998$；马拉硫磷，$Y=493.41X+82.77$，$R^2=0.9999$；三唑磷，$Y=476.13X+115.97$，$R^2=0.9998$。

1.3　农药残留降解率计算

农药残留降解率D（%）$=(R_c-R_t)/R_c\times100$　　式（2）

式中，R_c为对照样品残留量（$mg\cdot kg^{-1}$），R_t为处理样品残留量（$mg\cdot kg^{-1}$）。

2　结果与分析

2.1　检测方法的准确度、精密度和灵敏度

表1　四种农药的添加回收率与最低检测限

Table 1　Recoveries and LODs of four kinds of pesticides

农药	添加浓度（$mg\cdot kg^{-1}$）	平均回收率（%）	RSD（%）	LOD（$mg\cdot kg^{-1}$）
敌敌畏	0.5~1.5	91.21~102.34	3.76~8.23	0.01
乐果	0.5~1.5	96.64~99.85	6.41~9.55	0.02
马拉硫磷	0.5~1.5	92.77~104.52	8.13~9.74	0.03
三唑磷	0.5~1.5	94.36~100.98	5.91~8.36	0.02

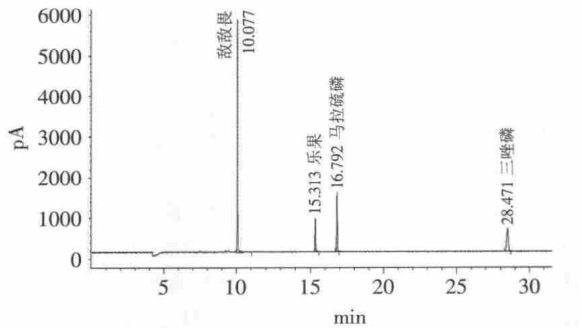

图1　四种农药标准品气相色谱图

Fig.1　GC chromatogram of four kinds of pesticides standard sample

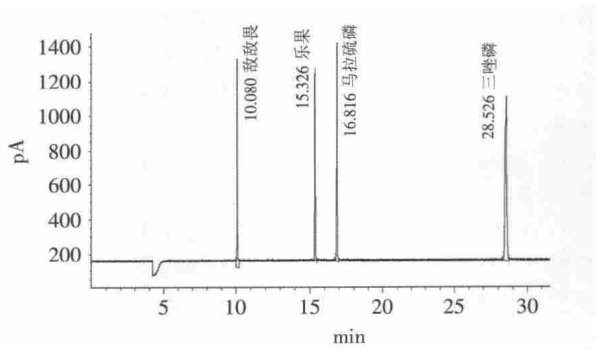

图2　添加四种农药样品气相色谱图

Fig.2　GC chromatogram of sample added four kinds of pesticides

在枸杞样品中添加0.5、1.0、1.5mg·kg^{-1}的4种农药，添加回收结果及最低检测限见表1，气相色谱图见图1、图2。由表1中数据可以看出，4种农药在3个添加浓度水平下，添加回收率均在90%~105%之间，相对标准偏差低于10%，符合农药残留分析要求。四种农药在给定检测条件下分离度良好，最低检测限满足检测要求。

2.2 碳酸钠碱水处理和臭氧处理对枸杞农药残留的降解效果研究

为了对比碳酸钠碱水处理和臭氧处理对枸杞残留农药的降解效果，设未经洗果的载药枸杞为对照，同时用清水洗载药枸杞5、10、15min作比较。

2.2.1 不同处理方式对枸杞中敌敌畏的降解作用 由图3可知，清水洗载药枸杞5、10、15min后，对敌敌畏的降解率在11.79%~67.51%；3%的碳酸钠碱水（pH≈11）处理载药枸杞5、10、15min后，对敌敌畏的降解率在87.73%~98.68%；用初始浓度为3.24mg/L的臭氧水处理载药枸杞5、10、15min后，对敌敌畏的降解率在77.50%~97.83%。

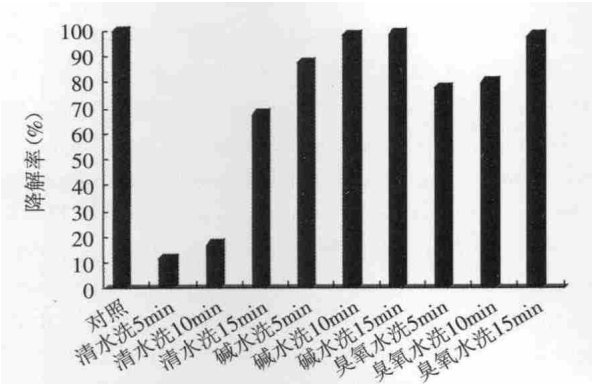

图3 不同处理方式对枸杞中敌敌畏农药的降解作用

Fig.3 Effect of different treatments on the degradation of dichlorvos pesticide in *Lycium barbarum* L.

2.2.2 不同处理方式对枸杞中乐果的降解作用 由图4可知，清水洗载药枸杞5、10、15min后，对乐果的降解率在66.03%~68.14%；3%的碳酸钠碱水（pH≈11）处理载药枸杞5、10、15min后，对乐果的降解率在70.73%~81.87%；用初始浓度为3.24mg/L的臭氧水处理载药枸杞5、10、15min后，对乐果的降解率在64.97%~73.16%。

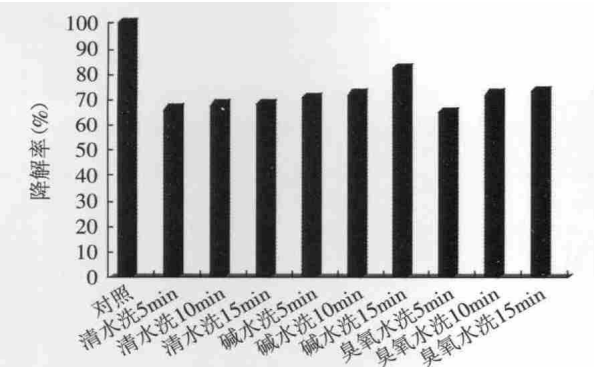

图4 不同处理方式对枸杞中乐果农药的降解作用

Fig.4 Effect of different treatments on the degradation of dimethoate pesticide in *Lycium barbarum* L.

2.2.3 不同处理方式对枸杞中马拉硫磷的降解作用 由图5可知，清水洗载药枸杞5、10、15min后，对马拉硫磷的降解率在71.29%~87.32%；3%的碳酸钠碱水（pH≈11）处理载药枸杞5、10、15min后，对马拉硫磷的降解率在85.21%~88.92%；用初始浓度为3.24mg/L的臭氧水处理载药枸杞5、10、15min后，对马拉硫磷的降解率在85.33%~90.18%。

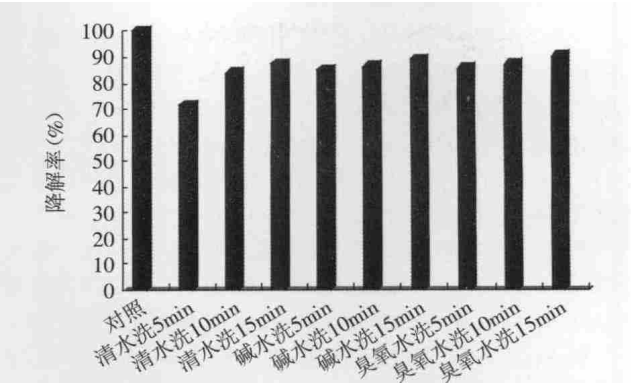

图5 不同处理方式对枸杞中马拉硫磷农药的降解作用

Fig.5 Effect of different treatments on the degradation of malathion pesticide in *Lycium barbarum* L.

2.2.4 不同处理方式对枸杞中三唑磷的降解作用 由图6可知，清水洗载药枸杞5、10、15min后，对三唑磷的降解率在80.83%~85.26%；3%的碳酸钠碱水（pH≈11）处理载药枸杞5、10、15min后，对三唑磷的降解率在82.22%~90.97%；用初始浓度为3.24mg/L的臭氧水处理载药枸杞5、10、15min后，对三唑磷的降解率在83.28%~88.05%。

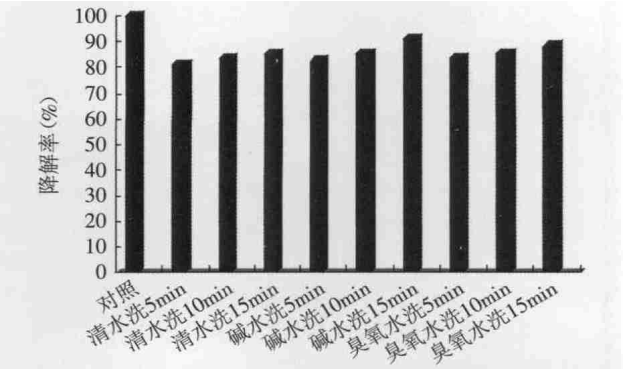

图6 不同处理方式对枸杞中三唑磷农药的降解作用

Fig.6 Effect of different treatments on the degradation of triazophos pesticide in *Lycium barbarum* L.

2.2.5 不同处理方式对四种有机磷农残降解效果对比分析 清水洗载药枸杞5、10、15min后，对敌敌畏的降解率最高达67.51%，对乐果的降解率最高达68.14%，对马拉硫磷的降解率最高值可达87.32%，对三唑磷的降解率最高值达85.26%。这表明，对于水溶性好的农药，适当时间的清水处理可以除去大部分农药残留。

用3%的碳酸钠碱水（pH≈11）处理载药枸杞，也具有一定的降解有机磷农药的作用，与清水处理法

相比，碱水对四种有机磷农药的降解率均有不同程度的提高，其中敌敌畏和乐果最为明显，最高降解率分别可达98.68%、81.87%，这与农药的相关结构及性质有很大的关系，可能是敌敌畏和乐果结构中的磷酯键在碱性条件下更为不稳定的原因。因此，在实际农残降解过程中，我们应充分根据农药残留的种类及结构来选择合适的降解方法，水溶性较好的农药可优先考虑水处理法，化学结构对碱不稳定的农药可优先考虑采用碱处理方法。

臭氧水对有机磷农药的降解主要是自由基的强氧化作用使农药分子分解，与清水处理法相比，初始浓度为3.24mg/L的臭氧水对四种有机磷农残降解率也有不同程度的提高，其中对敌敌畏的降解率提高最为明显，最高可达97.83%。臭氧具有杀菌作用且无二次污染，该农残降解法值得推广。

本实验中，碱水处理与臭氧水处理法相比，碱水处理对敌敌畏和乐果的降解效果更佳，而这两种处理方式对马拉硫磷和三唑磷的降解效果差别不大，这主要是因为敌敌畏和乐果更容易在碱溶液中水解的缘故。

此外，同一处理方法适当延长处理时间也有利于农残的进一步降解，如清水处理敌敌畏，5min时降解率为11.79%，10min时降解率为16.97%，15min时降解率为67.51%。但同时也应考虑到实际处理样品的特性，比如本实验中的枸杞，皮薄、易损伤、浸泡时间太长有效成分易渗出，因此不管是清水处理法、碱处理法还是臭氧处理法，处理时间都不宜过长，10~15min为最佳，时间过短农残降解效果不理想，时间太长易造成枸杞生理损伤及营养成分的损失。

3 结论

本实验通过对比清水、碱水和臭氧水分别处理载药枸杞5、10、15min的方法，对残留的敌敌畏、乐果、马拉硫磷、三唑磷这四种有机磷农药降解效果进行了研究。从实验结果可以看出，三种处理方法对以上四种有机磷农药残留均有一定的降解效果，对于水溶性相对较好的农药，如三唑磷，清水处理可降解80%以上；碱处理与清水处理相比，对四种有机磷农药的降解率均有不同程度的提高，其中敌敌畏、乐果提高最为明显，最高达98.68%、81.87%；臭氧对四种有机磷农药的降解与清水处理相比，也有不同程度的提高，其中敌敌畏最为明显，达97.83%；碱处理与臭氧处理法相比，对马拉硫磷、三唑磷降解效果差别不大，而碱处理对敌敌畏、乐果降解效果更好。对于同一处理方法的不同处理时间，适当延长时间有利于农药的降解。

因此，在实际农残降解过程中，我们应当充分考虑残留农药的性质，对于以上四种有机磷农药的降解，可以考虑将清水处理法、碱处理法、臭氧处理法结合起来，以达到最佳降解效果，具体最佳组合方法应根据样品实际农药残留情况作进一步研究。

本研究初步确定了碱水及臭氧对枸杞中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、三唑磷这四种有机磷农药残留的降解效果，得到的结果具有实际应用价值，为进一步研究枸杞农残降解提供了依据。

参考文献

[1] 薛琦摘译. 土壤微生物和农药[J]. 农药译丛，1994，16(4)：53-54.
[2] 陈亚丽，张先恩，刘虹. 甲基对硫磷降解菌假单胞菌WBC-3的筛选及其降解性能的研究[J]. 微生物学报，2002，42(4)：490-497.
[3] 方剑锋，曾鑫年，熊忠华，等. 过氧化氢降解有机磷农药的研究：I. 降解性能及影响因素[J]. 华南农业大学学报，2004，25(1)：44-47.
[4] 林春绵，袁细宁，杨馗. 超临界水氧化法降解甲胺磷的研究[J]. 环境科学学报，2000，20(6)：714-718.
[5] Herrman J M, Guillard C, Arguello M, *et al*. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphosmethyl Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods[J]. Catalysis Today，1999，54：353-367.
[6] 钟爱国. 超声波诱导降解甲胺磷 [J]. 化工环保，2000，20(2)：17-19.
[7] 傅敏，丁培道，蒋永生，等. 超声波降解有机磷农药乐果的实验研究[J]. 重庆环境科学，2003，25(12)：27-30.
[8] 龙万凯，温木盛. 蔗糖酯洗涤剂去除农药残留的实验[J]. 化工技术与开发，2002，31(4)：17-18.
[9] 葛洪，汪世新，陆志强，等. 植物源蔬果农药残留农药洗涤剂的研究[J]. 扬州大学学报：农业与生命科学版，2003，24(4)：86-89.
[10] 陈梅红，张艳，程淑华. 电离辐射降解农药残留研究[J]. 宁夏农业科技，1999(2)：44-45.
[11] 沈群，刘月，王群，等. 应用臭氧降解农药百菌清的实验研究[J]. 中国农业大学学报，2002(4)：13-15.
[12] 王多加，胡祥娜，禹绍周，等. 臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的研究[J]. 现代科学仪器，2003(6)：47-49.
[13] 汤锋，邓大鹏，刘根凤，等. 蔬菜中4种农药残留去除技术研究[J]. 安徽农业大学学报，2006，33(2)：183-188.
[14] 伍小红，李建科，戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发，2008，29(6)：50-53.

（上接第100页）

[23] Buckow R，Sikes A，Tume R. Effect of high pressure on physicochemical properties of meat[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition，2013，53(7)：770-786.
[24] Sorapukdee S，Kongtasorn C，Benjakul S，*et al*. Influences of muscle composition and structure of pork from different breeds on stability and textural properties of cooked meat emulsion[J]. Food Chemistry，2013，138(2-3)：1892-1901.
[25] Ma F, Chen C G, Zheng L, *et al*. Effect of high pressure processing on the gel properties of salt-soluble meat protein containing $CaCl_2$ and kappa-carrageenan[J]. Meat Science，2013，95(1)：22-26.
[26] Tintchev F，Bindrich U，Toepfl S，*et al*. High hydrostatic pressure/temperature modeling of frankfurter batters[J]. Meat Science，2013，94(3)：376-387.