

甘蓝中高效氯氰菊酯残留去除方法的研究

王长方¹, 陈 峰¹, 魏 辉¹, 游 泳¹, 徐敦明²

(1.福建省农业科学院植物保护研究所, 福建 福州 350013; 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)

摘 要:利用水浸泡、洗洁精浸洗、臭氧处理等不同的方法处理甘蓝叶片,研究不同处理方法对甘蓝中高效氯氰菊酯的去除效果。结果表明,各种方法对甘蓝中农药残留都有不同程度的去除作用。用 70℃水温浸泡 10 min,去除率达 78.43%;用 pH 为 9 的水浸泡 30 min,去除率是 37.82%;用含 0.05%完美芦荟蔬果清洁剂的水浸泡 60 min,去除率为 60.12%;用通臭氧 30 min 的水浸泡 30 min,去除率达 55.23%。组合处理(水温为 25℃,pH 为 9,通臭氧时间为 30 min,浸泡 30 min)对高效氯氰菊酯残留的去除率达 77.93%,且对蔬菜外观不造成影响,是一种有效可取的高效氯氰菊酯残留去除方案。

关键词:高效氯氰菊酯; 甘蓝; 残留去除; 臭氧

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)05-1018-04

Removing Methods for Beta-cypermethrin Residue in Contaminated Vegetables

WANG Chang-fang¹, CHEN Feng¹, WEI Hui¹, YOU Yong¹, XIU Dun-ming²

(1.Institute of Plant protection, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China; 2. R&D Center of Biorational Pesticide, Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China)

Abstract: This study was conducted to evaluate the effectiveness of various methods of removing beta-cypermethrin residue from contaminated vegetables before consumption. When treated with water, the removing rates increased with water temperature, pH and time. The highest removing rate 78.43% was achieved at 70℃ for 10 min, which, however, also led to a destructive vegetable appearance, so water temperature of 50℃ for 10 min was recommended. The concentration of beta-cypermethrin in vegetables was reduced by about 26.17%, 19.23% and 37.82% when treated for 30 min with water of pH5, pH7 and pH9, respectively, while, the removing rates were lower when treated for only 5 min with the corresponding water. The addition of two kinds of detergents enhanced the removal effectiveness with a removing rate of 60.12% and 30.12% respectively in 60 min, compared with the control (only water) 15.99%. The ozone-treated water also had effects on the residue removing and the best result was expected in 30 min, with the removing rate of 55.23%. Based on the individual treatment, an optimized treatment combination was obtained: the water used for washing vegetables was treated with ozone for 30min, and then adjusted to pH 9, the vegetable was soaked in it at 25℃for 30 min, with the removing rate being 77.93%.

Keywords: beta-cypermethrin; vegetable; residue removal; ozone

农药为农业发展提供了可靠的保证,我国是农药生产和使用大国,种类繁多,每年农药原药使用量在 30 万 t 左右。但近年来,由于农药的不合理使用,导致农药残留过量过滥,农药中毒事件时有发生,严重威

胁着人们的健康安全。随着人民生活水平的提高,食品安全问题受到各国的极大关注^[1]。影响农产品安全的一个重要因素是农药残留,对农药残留进行有效控制,是获得无公害农产品的关键。在加强农药登记管理和农药残留监测工作的同时,积极探索农药残留的去除方法也是农药残留控制的重要手段之一。

菊酯类农药具有用量低,药效好,杀虫谱广,对温血动物毒性小等优点,目前广泛用于防治农业害虫和卫生害虫^[2]。但是,随着一些菊酯类农药使用量和使用

收稿日期:2004-12-20

基金项目:福建省青年科技人才创新项目(2002J033);福建省自然科学基金(B0320003)

作者简介:王长方(1963—),男,福建福州人,副研究员,主要从事农药学的研究。

联系人:魏 辉 E-mail:weihui318@yahoo.com.cn

范围的加大,其对水生生物、茶叶出口等方面影响引起人们的关注^[3-6]。因此,探讨菊酯类农药的残留降解方法显得十分重要。

本文通过比较分析了水浸泡、洗洁精浸洗、臭氧处理等不同的方法对甘蓝中的高效氯氰菊酯去除效果,旨在为农药残留的去除以及广大消费者在日常生活中正确、安全食用甘蓝提供指导性的建议。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试试剂

重蒸水、苯二甲酸氢钾(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、硼酸(分析纯)、氯化钾(分析纯)、石油醚(30℃~60℃,分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、清清洗洁剂(No.1,南京佳和日化有限公司)、完美芦荟蔬果洁净剂(No.2,中山市完美日用品有限公司)以及4.5%高效氯氰菊酯乳油(深圳市诺普信农化有限公司)。

1.1.2 供试蔬菜

供试甘蓝(*Brassica oleracea* L.),生长期不施药,其余常规管理。

1.1.3 仪器设备

气相色谱仪(Agilent 6890)、氮吹仪(Organomation Associates)、固相萃取仪(津腾)、高速分散机(麒麟医用仪器厂)、旋转蒸发仪(LABCONIC)、水浴锅(江苏省东台市电器厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 高效氯氰菊酯污染甘蓝的模拟制备

将4.5%高效氯氰菊酯乳油配制成1 000 mg·kg⁻¹的药液,然后将菜叶若干放入药液中浸泡10 min,并不停地搅拌以保证药液涂布均匀,取出后置洁净瓷盘中晾干(载药菜),同时设清水对照。取一定量的载药菜,测定菜样原始农药残留量。

1.2.2 处理蔬菜的方法

(1)不同温度水溶液浸泡:将载药甘蓝分别置于30℃、50℃、70℃水溶液中浸泡2、5、10 min,水浴保温,每处理重复3次。样品取出后,用自来水冲洗3次。

(2)不同pH水溶液浸泡:在室温下将载药甘蓝分别置于pH5、pH7、pH9的水溶液中浸泡10、30 min,每处理重复3次。不同pH值的水溶液配制如下:

pH5 缓冲液——500 mL 0.1 mol·L⁻¹ 苯二甲酸氢

钾溶液,加入226 mL的0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液,然后用自来水定容至1 000 mL;pH7 缓冲液——500 mL 0.1 mol·L⁻¹ 磷酸二氢钾溶液,加入291 mL的0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液,然后用自来水定容至1 000 mL;pH9 缓冲液——500 mL 1:1 0.1 mol·L⁻¹ 硼酸与0.1 mol·L⁻¹ 氯化钾混合液,加入208 mL的0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液,然后用自来水定容至1 000 mL。

(3)不同洁净剂浸洗:在室温下将载药甘蓝分别置于洗洁剂1和洁净剂2的水溶液中浸泡10、30、60 min,使用浓度是0.05%,清水处理为对照,每处理重复3次。

(4)臭氧处理:将臭氧发生器产生的臭氧通入一定量的自来水中,通臭氧时间分别为10、30、60 min,然后将载药甘蓝放入含臭氧的水中,处理时间为15、30 min,清水处理为对照,每处理重复3次。

(5)组合处理:基于上述的筛选结果,以组合1(水温为25℃,pH调节至9,通臭氧时间为30 min,浸泡10 min)、组合2(水温为50℃,pH调节至9,通臭氧时间为30 min,浸泡30 min)和组合3(水温为25℃,pH调节至9,通臭氧时间为30 min,浸泡30 min)进行处理,每处理重复3次。

1.2.3 样品前处理

样品取出后,用自来水冲洗3次。称取冲洗过的菜样20 g于三角瓶中,加入50 mL乙腈,匀浆2 min后过滤,滤液收集到装有5~7 g氯化钠的100 mL具塞烧杯中,收集滤液盖上塞子,剧烈振荡1 min,在室温下静置10 min,使乙腈相和水相分层。准确吸取10.00 mL乙腈相溶液,加到10 mL试管中,用氮吹仪蒸发近干。用5 mL丙酮+正己烷(V/V=1/9)混合液预淋洗弗罗里硅土固相萃取柱,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,将提取液加到柱顶,再用5 mL混合液洗脱,并重复1次。将收集的洗脱液用氮吹仪蒸发近干,用正己烷定容至5 mL用于气相色谱分析。

1.2.4 分析检测方法

色谱柱 HP-5, 0.25 μm×0.32 mm(内径)×30 m,柱流量1.7 mL·min⁻¹。载气流速:氮气50 mL·min⁻¹,尾吹气20 mL·min⁻¹,采用不分流进样。温度:进样口温度250℃,检测器温度300℃。柱温采用程序升温方式,初始温度80℃,保持0.5 min,以7℃·min⁻¹升至120℃,再以10℃·min⁻¹升至280℃,保持10 min。进样量为1 μL。

1.2.5 添加回收试验和最低检测浓度

设置甘蓝叶3组,每组3个重复。将甘蓝叶捣碎

匀浆, 设 0.1、1、10 mg·kg⁻¹ 3 个浓度的添加回收率试验, 设空白对照(不添加农药), 按照前述提取、净化和测定方法进行分析测定。

1.2.6 高效氯氰菊酯清除率的计算

采用下式计算各种处理度对农药的消解及去除率, 从而综合评价各种方法的效果。

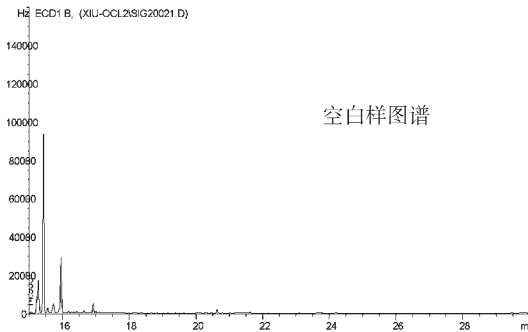
$$X=(1-C_x / C_0) \times 100 \%$$

式中: X 为各种处理方法对残留农药的消解率, %。 C_0 为载药菜上的原始附着量, mg·kg⁻¹; C_x 为处理后蔬菜上的农药残留量, mg·kg⁻¹。

2 结果与分析

2.1 添加回收试验和最低检测浓度

不添加农药和添加农药的色谱图如图 1 所示, 添



加量为 0.1 mg·kg⁻¹ 时, 回收率为 88.88%, 变异系数为 7.01%; 添加量为 1 mg·kg⁻¹ 时, 回收率为 91.66%, 变异系数为 2.01%; 添加量为 10 mg·kg⁻¹ 时, 回收率为 101.24%, 变异系数为 3.67%。该方法的最低检测浓度是 0.005 1 mg·kg⁻¹, 符合残留分析要求。

2.2 不同水温处理下高效氯氰菊酯的去除效果

图 2 显示了处理水温和甘蓝上高效氯氰菊酯残留的去除率关系。经不同水温处理后, 甘蓝上高效氯氰菊酯残留均有不同程度的降低。去除率与水温呈正相关, 随着水温的升高, 高效氯氰菊酯残留的去除率也升高。在相同温度处理下, 浸泡时间越长, 去除率越高。试验发现 70 ℃处理水溶液呈淡绿色, 甘蓝呈煮熟状, 这可能导致营养成分遭到破坏。过高温度处理对高效氯氰菊酯残留的去除有很好的效果, 但导致甘蓝

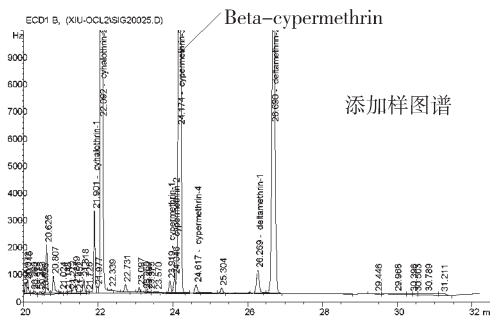


图 1 添加样和空白对照气相色谱图

Figure 1 Chromatography spectra of additive and CK

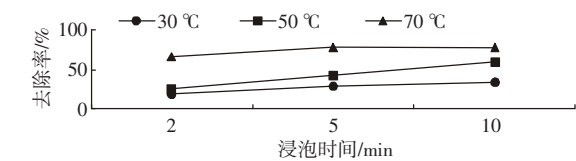


图 2 不同水温处理下高效氯氰菊酯的去除效果

Figure 2 Removing rates of beta-cypermethrin in cabbage drenched in different temperature water

中营养成分遭到破坏。50 ℃左右处理既能较好去除高效氯氰菊酯残留, 又不影响甘蓝的营养和色泽。

2.3 不同 pH 处理下高效氯氰菊酯的去除效果

图 3 显示了不同 pH 水处理和甘蓝上高效氯氰菊酯残留的去除率关系。随着 pH 值的升高, 去除率升高, 水溶液为酸性和中性时, 甘蓝上高效氯氰菊酯残留去除效果不明显, 碱性去除效果明显。浸泡时间越长, 去除效果越好, 去除率最高达 37.82%。

2.4 不同洁净剂浸洗下高效氯氰菊酯的去除效果

大多数农药都是酯溶性, 菊酯类农药属亲酯性

的, 水洗只能去除少部分残留。洗涤剂具有亲水与亲酯两性, 有乳化作用, 可使酯溶性的农药溶于水, 而达到去除作用。图 4 表明, 2 种洗涤剂的去除效果均高于清水, No.2 优于 No.1, 且浸泡时间越长, 去除效果越好。

2.5 臭氧处理下高效氯氰菊酯的去除效果

臭氧由于其自身的一些特性, 如极强的氧化性、极优的消毒杀菌和防腐保鲜作用、无残留、以空气为原料用物理方法可以生产等, 使其广泛应用于各行业。同一臭氧浓度, 浸泡时间越长, 去除效果越好, 残留去除效果并不随着通臭氧时间的增加而升高, 见表

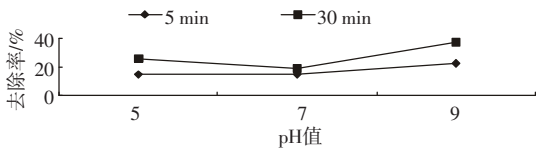


图 3 不同 pH 处理下高效氯氰菊酯的去除效果

Figure 3 Removing rates of beta-cypermethrin in cabbage drenched in different pH water

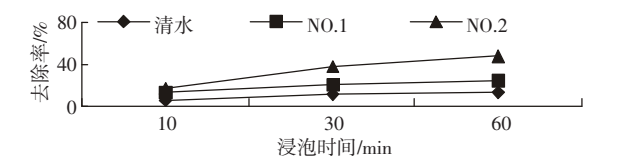


图 4 不同洁净剂浸洗下高效氯氰菊酯的去除效果

Figure 4 Removing rates of beta-cypermethrin in cabbage drenched in different detergents

1。导致这种现象的有关作用机理值得探讨。

2.6 不同组合处理下高效氯氰菊酯的去除效果

表 2 表明,组合去除残留效果比单个处理好。组合 1 与组合 2 相比,组合 2 效果优于组合 1,但组合 2 处理后的菜叶成煮熟状,会在不同程度上破坏蔬菜的营养状况。组合 3 略次于组合 2,但优于组合 1,对蔬菜也没有造成外观上影响。因此,组合 3(水温为 25 ℃,pH 调节至 9,通臭氧 30 min,浸泡 30 min)是一种对高效氯氰菊酯残留去除有效可取的方案。

表 1 臭氧处理对高效氯氰菊酯的去除效果 (%)

Table 1 Effects of ozone on removing rates of beta-cypermethrin in cabbage

通臭氧时间/min	浸泡时间/min	
	15	30
10	27.46b	48.78b
30	34.68a	55.23a
60	25.41b	33.35c

表 2 不同组合处理对对高效氯氰菊酯的去除效果

Table 2 The removing rates of beta-cypermethrin in cabbage under different treatment combinations

组合	去除率/%
组合 1	64.21±1.54a
组合 2	88.66±2.13b
组合 3	77.93±1.83c

3 讨论

在室温下用清水浸洗受污染蔬菜来去除高效氯氰菊酯是一个缓慢的过程,适当升高水温可加速农药

残留的降解,提高残留去除率。但是,过高的水温会对蔬菜的外观和营养成分造成破坏。温度的选取应根据蔬菜的种类而定。谭燕琼等^[7]研究表明,沸水中浸泡是去除蔬菜中甲胺磷的最实际和最有效的方法,与本研究的结论基本是一致的。

调节水的 pH 值为碱性、在水中加入洗涤剂、或在水中通入臭氧均可不同程度地去除蔬菜表面的高效氯氰菊酯残留。适当地组合这些处理,可达到更理想的残留去除效果。

臭氧有不稳定、易挥发,在空气中自行分解为氧气而无残留,以及具有消毒、杀菌、防霉、保鲜等特性,其在农药残留去除方面的应用前景看好。如章维华等人就对臭氧降解蔬菜中的残留农药进行了研究^[8],结果表明,用臭氧处理的时间愈长,大白菜中农药愈易降解,这与本研究的结果有所不同。本研究表明,甘蓝中的高效氯氰菊酯残留去除率不因通臭氧的时间延长而升高。

当然,本文所使用的某些处理是否有二次污染引进,蔬菜中的营养成分是否流失,处理过的蔬菜能否适宜生吃等都需要进一步研究。

参考文献:

[1] Casida J E, Gary B Q. Golden age of insecticide research: past, present, or future [J]. *Annu Rev Entomol*, 1998, 43:1-16.

[2] 高希武. 农药手册[M]. 北京:农业出版社,2002.

[3] 陈宗懋. 我国茶叶生产中应尽快停止使用氰戊菊酯[J]. *中国茶叶*, 1999,21(6):6-7.

[4] 朱鲁生,王桂芝,徐玉新. 甲氰菊酯、辛硫磷及其混剂对蜜蜂毒性及影响[J]. *农业环境保护*, 1999,18(4):165-167.

[5] 陈井悦,戴珍科,蔡道基. 溴氰菊酯对家蚕安全评价的研究[J]. *中国环境科学*, 1991,1(5):343-347.

[6] 邱益三. 拟除虫菊酯对害虫天敌的影响及对策[J]. *农药*, 1989,28(3):30-33.

[7] 谭燕琼,李伟安. 清除蔬菜甲胺磷污染的方法研究[J]. *卫生研究*, 1998,27(1):62-65.

[8] 章维华,陈道文,杨红,等. 用臭氧降解蔬菜中的残留农药[J]. *南京农业大学学报*, 2003,26(30):123-125.