

臭氧降解苹果中克菌丹农药残留技术研究

詹萍, 田洪磊*

(石河子大学食品学院, 新疆 石河子 832000)

摘要: 通过臭氧在清水中处理含有克菌丹农药的苹果实验, 研究了臭氧对苹果中农药残留的降解效果。结果表明: 随着臭氧浓度、臭氧处理时间及臭氧处理温度的升高苹果中克菌丹的残留量逐渐减少; 臭氧对苹果中克菌丹残留农药的最佳处理条件: 臭氧浓度 6mg/L, 在臭氧水 pH11, 温度为 40℃条件下, 处理 30min 后, 苹果中克菌丹残留农药未有检出。

关键词: 臭氧; 克菌丹; 降解

Study on Degradation of Captan Residue in Apple by Ozone

ZHAN Ping, TIAN Hong-lei*

(College of Food Science, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: The degradation efficiency of captan residue contained in apple was determined by using ozone in water. The results showed that with the concentration of ozone, ozone treatment time and temperature increasing, the captan residue in apples decreases gradually. The optimal technological conditions of degradation are: initial concentration of ozone 6 mg/L, pH 11, temperature 40 °C, and time 30 min. The captan residue in apple is not found, which is treated by ozone under the above conditions.

Key words: ozone; captan; degradation

中图分类号: TS201.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)10-0183-04

克菌丹(captan)化学名称为 N-三氯甲硫基-1, 2, 3, 6-四氢苯邻二甲酰亚胺, 分子式为 $C_9H_8Cl_3NO_2S$, 易溶于有机溶剂, 在酸性条件下稳定, 碱性时易分解。克菌丹是我国近年来引进用于防治苹果轮纹病的一种高效广谱保护性杀菌剂。但随着其使用量的逐年增加, 农作物中不可避免的存在克菌丹农药残留, 其中尤以水果中克菌丹农药残留格外宜人关注, 严重的威胁人们的身体健康。因此, 迫切需要对蔬菜水果中的克菌丹农药残留进行快速有效的降解处理。本实验针对苹果中克菌丹农药残留进行了臭氧处理降解的研究^[1]。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

克菌丹标准品: 99.8% 农业部农药检测所; 硅胶: 130℃下烘 4h, 降至室温, 加 1.5% 去离子水脱活待用; 有机溶剂均为分析纯, 需重蒸。Trace GC 2000 气相色谱仪(配 ECD 检测器) 美国菲尼根公司; 臭氧发生器(臭氧产量 300mg/h) 江苏万达公司。

1.2 气相色谱操作条件

色谱柱: SPB-608(30m × 0.32mm, 0.10 μm); 进样口温度: 210℃; 检测器: 280℃; 柱升温程序: 初始 80℃保持 1min, 20℃/min 升至 170℃保持 2min, 5℃/min 升至 250℃; 载气: 高纯 N_2 (>99.99%); 进样方式: 不分流 1 μl 进样; 克菌丹在此气相色谱操作条件下的保留时间为 12.32min。

1.3 方法

1.3.1 臭氧处理后苹果中克菌丹农药残留降解^[2-5]

将克菌丹农药按要求稀释到一定的浓度, 称取 1.0kg 苹果分别浸泡到以配制的克菌丹农药的标准溶液中, 10min 后取出, 待苹果表面药液充分干燥后, 放置 30min, 然后放入盛有 2000ml 的蒸馏水的容器中, 将臭氧以 300mg/h 速度通入盛水的容器中, 根据实验要求设置不同处理温度、不同 pH 值环境、臭氧处理浓度和处理时间, 处理完毕后捞起苹果, 阴干; 同时在盛有等量水的另一容器中放入浸泡过克菌丹农药溶液的苹果对应以上条件进行清水浸泡对照处理, 以上处理过程中作

收稿日期: 2007-08-15

基金项目: 石河子大学高层次人才资金项目

作者简介: 詹萍(1981-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为食品质量安全控制。E-mail: zhanzhan19810723@163.com

* 通讯作者: 田洪磊(1979-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为食品科学。E-mail: tianhonglei1979@163.com

适当搅动。

1.3.2 苹果中克菌丹残留测定^[6-7]

1.3.2.1 样品的提取

称取 50g 苹果样品, 加入 15g 氯化钠、100ml 丙酮、50ml 二氯甲烷, 高速匀浆 1min 后静置 10min, 移出上清液加入 20g 无水硫酸钠, 待浓缩净化。

1.3.2.2 样品的净化

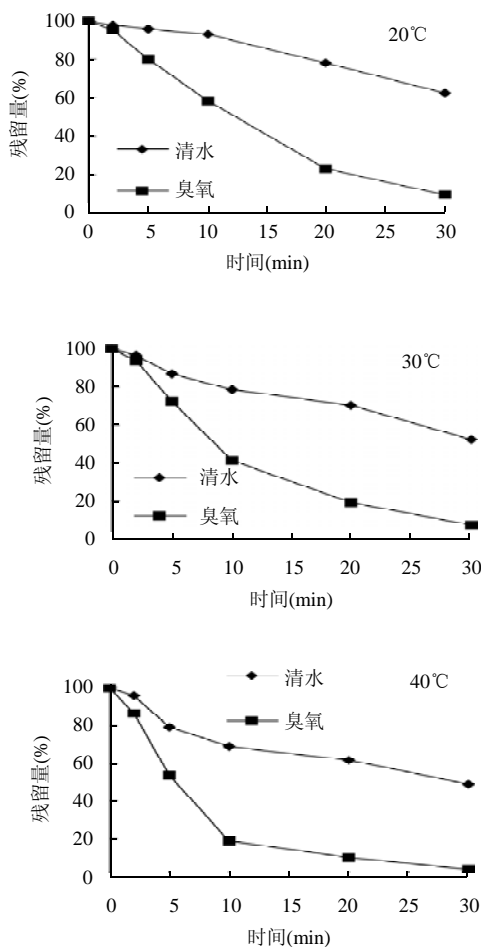
净化柱长 25cm, 内径 8mm 玻璃层析柱。

净化柱的制备: 玻璃层析柱中依次装入脱脂棉、1g 处理好的硅胶、1cm 无水硫酸钠, 倒入石油醚, 并将石油醚液面放至无水硫酸钠顶部。

样品的浓缩净化: 将待净化样品转入柱中, 且将液面放至无水硫酸钠顶部, 两次淋洗每次用石油醚 5ml 盛样品的容器并上柱, 弃去, 在分别用甲苯 2、6ml 淋洗盛样品的容器并上柱, 弃去, 用甲苯:丙酮(95:5)分别用 2、6ml 淋洗盛样品的容器并上柱, 收集, 浓缩, 用丙酮定容至 5ml, 待测。

2 结果与分析

2.1 不同温度下臭氧对苹果中克菌丹的残留量的影响



将浸泡过克菌丹农药的苹果放入臭氧初始浓度为 5mg/L, pH 值为 3 的溶液中, 分别在 20、30、40、50℃ 下进行处理, 然后分别测定处理 2、5、10、20、30min 时苹果鲜果中克菌丹农药的残留量, 结果如图 1 所示。

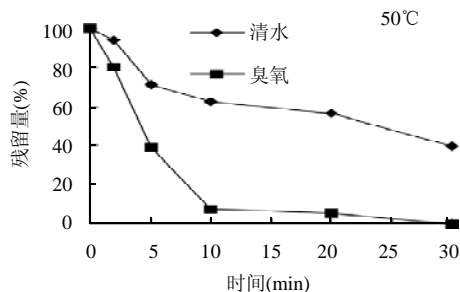


图 1 不同温度下臭氧处理后苹果中克菌丹的残留量

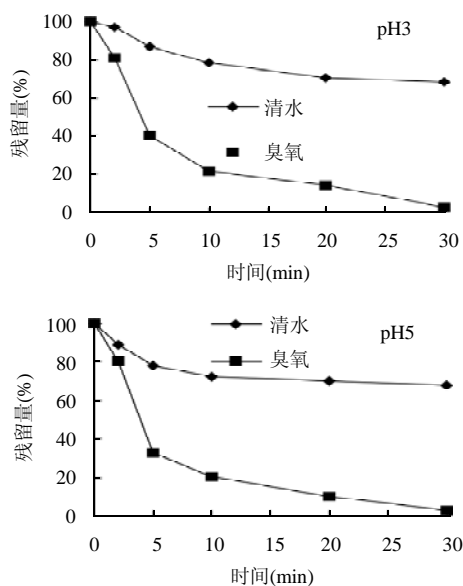
Fig.1 Effects of temperature on captan residue

图 1 表明, 在不同温度环境下苹果中克菌丹的残留均有不同程度的降解, 臭氧较清水处理降解率较高; 随着温度的不断升高, 清水处理和臭氧处理后苹果中克菌丹的降解加速, 且残留量降低, 最低残留率可达到 7.3%。

2.2 不同 pH 值环境下臭氧处理对苹果中克菌丹的残留量的影响

将浸泡过克菌丹农药的苹果放入臭氧初始浓度为 5mg/L 溶液中, 用 1mol/L 的 HCl 溶液或 4% NaOH 溶液将蒸馏水的 pH 值分别调至 3、5、7、9、11, 把浸泡过农药的苹果放入其中, 在 40℃ 处理, 然后分别测定处理 2、5、10、20、30min 时苹果鲜果中克菌丹农药的残留量, 结果如图 2 所示。

由图 2 表明, 在不同 pH 环境下苹果中克菌丹的残留均有不同程度的降解, 臭氧较清水处理降解率较高。图 2 表明 pH 值对于克菌丹的降解有较大影响, 当处于



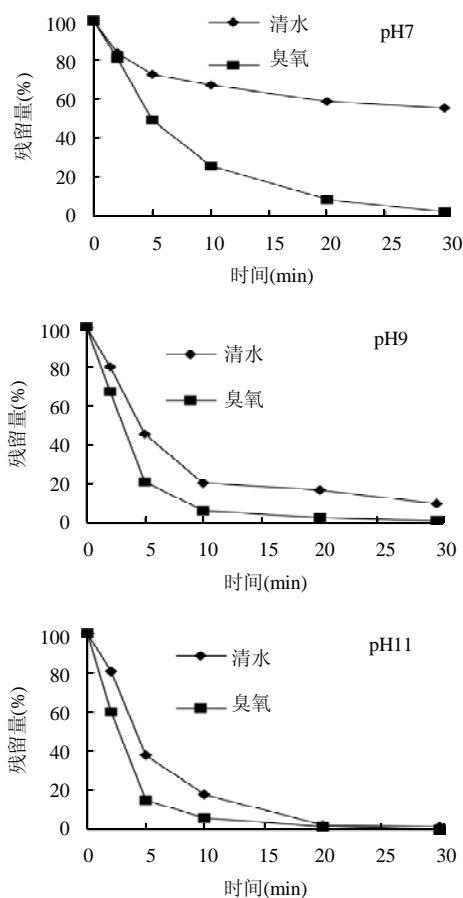


图2 不同pH环境下臭氧处理后苹果中克菌丹的残留量
Fig.2 Effects of pH on captan residue

酸性pH值时,经清水和臭氧处理后克菌丹农药降解随pH的改变降解率没有显著差异,但当pH值大于7,即处于碱性环境下时,经清水和臭氧处理后克菌丹农药随pH值升高其降解速度增快。实验表明克菌丹农药应选用碱性条件下进行臭氧降解处理。

2.3 臭氧浓度对苹果中克菌丹残留量的影响

将浸泡过克菌丹农药的苹果放入臭氧初始浓度为2、5、8、10mg/L的溶液中,在pH3, 40℃下处理30min,然后测定处理2、5、10、20、30min时苹果鲜果中克菌丹农药的残留量。

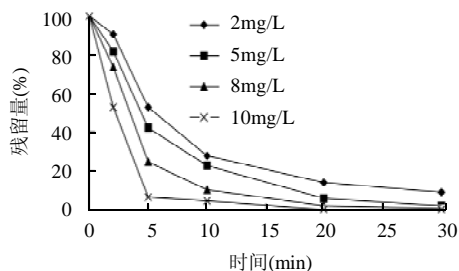


图3 不同臭氧浓度处理后苹果中克菌丹残留量
Fig.3 Effects of concentration of ozone on residue captan

由图3表明,随臭氧质量浓度的增加,克菌丹农药的残留率下降。试验中发现,当臭氧初始浓度达到10mg/L时,20min后,气相色谱中几乎无克菌丹残留峰出现。但同时高浓度的臭氧对果品可能会产生消极影响,因此在达到降解苹果中克菌丹残留农药的前提下,臭氧浓度应愈低愈好。

2.4 正交测定试验

通过三因素三水平正交试验,测定结果见表1。

表1 臭氧对苹果中克菌丹的残留量处理的正交试验
Table 1 Results of orthogonal test on treatment conditons of ozone

试验号	因素				残留量(%)
	臭氧浓度(mg/L)	pH	温度(℃)	时间(min)	
1	1(2)	1(7)	1(20)	1(10)	28.6
2	1(2)	2(9)	2(30)	2(20)	8.2
3	1(2)	3(11)	3(40)	3(30)	未检出
4	2(4)	1(7)	3(40)	2(20)	6.9
5	2(4)	2(9)	1(20)	3(30)	3.7
6	2(4)	3(11)	2(30)	1(10)	4.3
7	3(6)	1(7)	2(30)	3(30)	2.8
8	3(6)	2(9)	3(40)	1(10)	5.0
9	3(6)	3(11)	1(20)	2(20)	0.8
K ₁	36.8	38.3	33.1	37.9	
K ₂	14.9	16.9	15.3	15.9	
K ₃	8.6	5.1	11.9	6.5	
k ₁	12.27	12.77	11.03	12.63	
k ₂	4.97	5.63	5.10	5.30	
k ₃	2.86	1.70	3.97	2.17	
R	9.41	11.70	7.06	10.46	

表1表明,臭氧对苹果中克菌丹残留农药的最佳处理条件:臭氧浓度6mg/L,在臭氧水pH11,温度40℃条件下,处理时间30min后,苹果中克菌丹残留农药未有检出;且臭氧水pH值水平对处理效果影响最为显著,其次为处理时间,处理温度对处理效果影响最小。

3 结论

3.1 苹果在水中浸泡后,在酸性环境下可去除部分克菌丹农药残留,浸泡30min后克菌丹的去除率最高为32%左右;在碱性环境下浸泡30min后可基本去除克菌丹农药残留。处理时间越长,去除越彻底。同时搅动和换水会提高苹果中克菌丹的去除率。

3.2 在水中通入臭氧对苹果中克菌丹农药残留有较好的降解作用,可提高苹果中克菌丹农药残留的去除率。

3.3 臭氧对苹果中克菌丹残留农药的最佳处理条件:臭氧浓度6mg/L,在臭氧水pH11,温度40℃条件下,处理时间30min后,苹果中克菌丹残留农药未有检出;且臭氧水pH值水平对处理效果影响最为显著,其次为处理时间,处理温度对处理效果影响最小。

参考文献:

- [1] 孔凡春, 陆胜民, 王群. 臭氧在果蔬保鲜和农残降解上的应用[J]. 食品与机械, 2003(5): 24-26.
- [2] 王多家, 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.
- [3] 杨学昌, 王真, 高宣德, 等. 蔬菜水果农药残房处理的新方法[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 1997, 37(9): 13-15.
- [4] 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(3): 123-125.
- [5] HWANG E S, CASH J N, ZABIK M J. Ozone and hydrogen peioxyacetic acid treatment to reduce or remove EBDCs and ETU residues in a solution[J]. Agric Food Chem, 2001(49): 5689-5694.
- [6] 龚勇, 崔慧霖, 刘保峰, 等. 克菌丹在苹果和土壤中的残留分析方法研究[J]. 农业科学与管理, 2005, 26(3): 13-15.
- [7] 李智文, 刘伟, 于福利, 等. 苹果中克菌丹残留分析方法研究[J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2004, 36(3): 309-311.