

· 研究简报 ·

次氯酸钠去除水和小白菜中毒死蜱残留的研究

刘振龙¹, 王开运^{*1}, 崔淑华², 张文成¹, 段海明¹, 胡燕¹

(1. 山东农业大学 植物保护学院, 山东 泰安 271018; 2. 临沂出入境检验检疫局, 山东 临沂 276034)

摘要:研究了不同 pH 值下, 不同浓度次氯酸钠溶液对水中毒死蜱的降解作用以及对小白菜中毒死蜱残留的去除效果。结果表明, 在较低 pH 或较高浓度下, 次氯酸钠能有效地降解水中的毒死蜱。如在 pH 5.0 的条件下, 用浓度分别为 20 和 100 mg/L 的次氯酸钠溶液处理 5 min, 水中毒死蜱的降解率分别为 97.4% 和 100%。而 100 和 500 mg/L 的次氯酸钠溶液对小白菜中残留毒死蜱的去除率为 34.4% ~ 70.6%。

关键词:次氯酸钠; 毒死蜱; 降解; 去除

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)02-0197-04

Removal of Chlorpyrifos Residue in Water and Pakchoi by Sodium Hypochlorite

L IU Zhen-long¹, WANG Kai-yun^{*1}, CUI Shu-hua², ZHANG Wen-cheng¹
DUAN Hai-ming¹, HU Yan¹

(1. College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Tai an 271018, Shandong Province China;

2. Linyi Exit/Entry Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, Shandong Province, China)

Abstract: The effect of sodium hypochlorite on degradation of chlorpyrifos in water and in the elimination of chlorpyrifos residue on pakchoi (a variety of Chinese cabbage) was studied. The results indicated that washing with sodium hypochlorite solutions at lower pH or higher concentration was more effective on degradation of chlorpyrifos residue in water. For instance, the percentage of degradation reached 97.4% and 100% by 20 and 500 mg/L sodium hypochlorite in 5 min at pH 5.0, respectively. Washing with sodium hypochlorite solutions was effective in the removal of chlorpyrifos residue in pakchoi, the removal rate was 34.4% ~ 70.6% at the concentration of 100 and 500 mg/L, respectively.

Key words: sodium hypochlorite; chlorpyrifos; degradation; removal

农药在提高蔬菜产量和品质方面发挥了巨大作用,但由于大量不合理使用,农药残留超标的现象时有发生,特别是叶菜类蔬菜。因此有必要研究一套农产品收获后去除农药残留的方法。

毒死蜱(chlorpyrifos)是一种有机磷杀虫、杀螨

剂,无内吸作用,具有一定内渗作用,杀虫谱广,适用于水稻、小麦、棉花、果树、蔬菜、茶树上多种咀嚼式和刺吸式口器害虫的防治,是我国列为取代甲胺磷等高毒农药的主要品种之一^[1]。该药属中等毒性,对眼睛有轻度刺激,对皮肤有明显刺

收稿日期: 2007-01-04; 修回日期: 2007-04-04.

作者简介: 刘振龙(1981-),男,山东寿光人,硕士; *通讯作者(Author for correspondence): 王开运,男,山东滕州人,教授,博士生导师,主要从事农药毒理及有害生物抗性研究. 联系电话: 0538-8242345; E-mail: kywang@sdau.edu.cn

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA509B08).

激,长时间多次接触会产生灼伤,对水生生物和蜜蜂有较高毒性^[2],能抑制大鼠乙酰胆碱酯酶的活性^[3]。

次氯酸盐,如次氯酸钠和次氯酸钙作为消毒剂已广泛用于饮水、食品、医药、卫生等行业,水溶液呈碱性,低浓度下对人体无毒^[4]。近几年来,有关将其用于水果、蔬菜上以去除农药残留的研究已有报道^[5-7],但均未涉及次氯酸盐在不同 pH 值、不同浓度下对蔬菜上毒死蜱残留去除效果的影响。为此,作者较为详细地研究了次氯酸钠在不同条件下对水中毒死蜱降解以及对小白菜中毒死蜱残留的去除效果。

1 材料与方法

1.1 仪器及药剂

气相色谱仪 (Shimadzu, GC-14B, 附火焰光度检测器)、多功能食品加工机 (上海赛康电器有限公司)、微型旋涡混合仪 (上海沪西分析仪器厂)、HY-5 回旋振荡器 (国华企业)。

48% 毒死蜱 (chlorpyrifos) 乳油 (陶氏益农公司); 99.2% 毒死蜱标准品 (Chem Service Co. Ltd)。无水硫酸钠,分析纯,550 °C 灼烧 4 h 后备用;其他试剂均为市售分析纯。

1.2 供试材料

小白菜,山东农业大学日光温室种植,生长期间不施药,其余按常规管理。

1.3 试验方法

1.3.1 次氯酸钠对水中毒死蜱降解的研究 用 0.2 mol/L 的 HOAc/NaOAc、NaH₂PO₄/Na₂HPO₄

和 NaHCO₃/Na₂CO₃ 溶液配制成 pH 值分别为 5.0、7.2、10.8 的缓冲溶液备用。

用有效氯质量分数为 10% 的次氯酸钠配制成 5 000 mg/L 的母液,将其加入到上述不同 pH 值的缓冲溶液中,使次氯酸钠浓度分别为 20、100 和 500 mg/L。

用 99.2% 的毒死蜱标准品配制成 500 mg/L 的标准溶液,取其一定体积添加到上述不同浓度的次氯酸钠溶液中,使其总体积为 100 mL,毒死蜱浓度为 1 mg/L。

在加入毒死蜱标准溶液后,立即计时,分别于 5、15 和 30 min 后取样品 20 mL 加到 250 mL 分液漏斗中,并迅速加入 0.2 mol/L 过量的硫代硫酸钠终止反应。

以不添加次氯酸钠的处理为对照 CK。

1.3.2 去除小白菜中毒死蜱残留的研究 当小白菜长至快收获时,将 48% 毒死蜱乳油按田间推荐浓度 1 500 倍对水稀释后均匀喷雾,施用量无严格限制,但力求喷雾量一致,2 d 后取样。

取样时选取长势大体一致的植株,去掉根部,按每份 80 g 分成若干等份,每份样品分别放入盛有 1 L 清水或次氯酸钠溶液的容积为 5 L 的容器中,其中次氯酸钠溶液分为不调节溶液酸碱性和调节溶液 pH 值为 5.0 的两种。每分钟搅拌一次,每处理 3 个重复。

分别于 5、15 min 取出,用清水冲洗 10 s,自然晾干,放入 -20 °C 的冰箱中待分析。

小白菜中农药残留去除率按公式 (1) 计算:

$$\text{去除率}(\%) = \frac{\text{对照样品中的残留浓度}(\text{mg/kg}) - \text{处理样品中的残留浓度}(\text{mg/kg})}{\text{对照样品中的残留浓度}(\text{mg/kg})} \times 100 \quad (1)$$

1.4 毒死蜱的提取

1.4.1 水样 向 1.3.1 节中的农药降解液中加入 2 g 氯化钠,混匀,依次用 20、10 mL 的石油醚萃取,无水硫酸钠干燥,浓缩,石油醚定容到 10 mL,待分析。

1.4.2 小白菜样品 将小白菜样品放入多功能食品机中磨成匀浆,精确称取匀浆液 20.0 g 于碘量瓶中,加入乙酸乙酯 50 mL,振荡 20 min,抽滤,残渣再用乙酸乙酯 30 mL 冲洗 2 次,无水硫酸钠干燥,55 °C 下旋蒸至近干,用乙酸乙酯定容到 10 mL,待分析。

1.5 气相色谱条件

3% OV-225 填充柱,1 m × 3 mm,氢气 100 kPa,空气 80 kPa,氮气 50 kPa,柱温 220 °C,进样口 250 °C,检测器 260 °C,进样量 1 μL,保留时间约为 2.8 min。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的可靠性

精确量取 20.0 mL 水,添加毒死蜱标准溶液,使毒死蜱浓度分别为 0.1、0.5、1.0 mg/L,每浓度重复 4 次,按 1.4 节中水中毒死蜱的提取方法进行

提取,计算回收率和标准偏差,结果见表 1。

由表 1 可知,该方法准确性及精密度均能达到农药残留提取分析方法的要求,水中毒死蜱的添加回收率为 96.3% ~ 100.9%,标准偏差为 1.6% ~ 3.3%。

表 1 水中毒死蜱的回收率

重复次数 Replications	回收率 Recovery rate (%)		
	0.1 mg/L	0.5 mg/L	1.0 mg/L
1	103.2	95.0	103.6
2	96.2	94.9	102.2
3	97.6	98.2	98.1
4	101.7	97.2	99.8
平均值 ± 标准偏差 Average ± S. D.	99.7 ± 3.3	96.3 ± 1.6	100.9 ± 2.5

2.2 次氯酸钠对水中毒死蜱降解的影响

图 1 显示,酸性条件下次氯酸钠对毒死蜱的降解程度最大,如浓度为 20 mg/L 的次氯酸钠溶液处理 5 min 时,在 pH 5.0 和 10.8 的条件下毒死蜱的降解率分别为 97.4% 和 16.5%,在 0.01 水平上差异极显著,表明次氯酸钠在低 pH 条件下对毒死蜱有极强的降解能力。次氯酸钠浓度对毒死蜱的降解也有显著的影响,浓度越大,毒死蜱降解程度越大。如在 pH 为 5.0 和 7.2 下,用 500 mg/L 的次氯酸钠处理 5 ~ 30 min,毒死蜱的降解率均达 100%,如图 1 中 g、h 所示。

次氯酸钠在酸性条件下对毒死蜱的降解作用显著优于在中性和碱性条件下的原因可能是因为次氯酸钠属于强碱弱酸盐,在水中电离成次氯酸根和钠离子,呈碱性。在酸性条件下,次氯酸根与氢离子可形成次氯酸,酸性越强,则形成的次氯酸浓度越大,而次氯酸的氧化活性是次氯酸根的近 80 倍^[8]。

2.3 次氯酸钠对小白菜中毒死蜱残留的去除作用

由表 2 可以看出,所有处理均能在一定程度上去除小白菜中残留的毒死蜱,其去除率随次氯酸钠溶液浓度的增大而增大,如 pH 5.0 时 500 mg/L 下处理 15 min,去除率达 70.6%,与清水处理差异显著。这与 Hwang 等^[5]和 Ong 等^[6]的研究结果一致。

实验结果表明,次氯酸钠对小白菜中毒死蜱的去除效果不及对水中毒死蜱的降解效果。其原因可能是:在水中次氯酸钠的作用底物仅为毒

死蜱,但在蔬菜中,次氯酸钠有可能与蔬菜样品中的某些成分或毒死蜱乳油中的某些物质发生氧化反应,作用底物范围可能变宽,导致降解程度降低。毒死蜱虽无内吸性,但具有一定的内渗性,乳油喷施到蔬菜上后,会逐渐向蔬菜内部渗透,而渗透到表皮内部的部分是很难被去除的。作者以往的研究结果表明,在小白菜上喷施毒死蜱乳油后,随着取样时间的延长,去除效果呈下降趋势^[9]。由此可以推断,一种农药从蔬菜上去除率的多少与收获前该种农药在蔬菜上滞留的时间有一定关系。

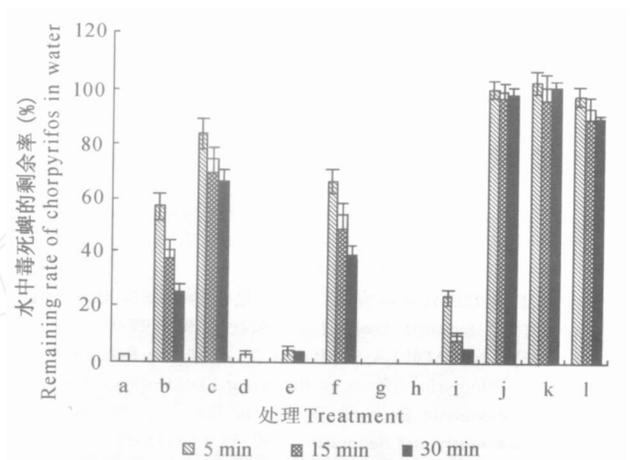


图 1 次氯酸钠对水中毒死蜱降解的效果

Fig 1 Effect of sodium hypochlorite on the degradation of chlopyrifos in water

注: a, b, c 表示 20 mg/L 下 pH 分别为 5.0, 7.2, 10.8 的处理; d, e, f 表示 100 mg/L 下 pH 值分别为 5.0, 7.2, 10.8 的处理; g, h, i 表示 500 mg/L 下 pH 分别为 5.0, 7.2, 10.8 的处理; j, k, l 为 CK 在 pH 5.0, 7.2, 10.8 的处理。

Note: a, b, c—20 mg/L, pH = 5.0, 7.2, 10.8; d, e, f—100 mg/L, pH = 5.0, 7.2, 10.8; g, h, i—500 mg/L, pH = 5.0, 7.2, 10.8; j, k, l—CK, pH = 5.0, 7.2, 10.8, respectively.

3 结论

次氯酸钠能有效去除水中残留的毒死蜱,且浓度越大, pH 越低,对水中毒死蜱的降解率越高;与清水处理相比,次氯酸钠能更有效地去除小白菜上残留的毒死蜱,且浓度越大, pH 越低,去除效果越好。

次氯酸钠处理是一种化学氧化降解过程,有报道称其有可能生成毒性更强的副产物^[7],降解中间产物的定性及毒性问题是今后需要继续研究的问题。

表 2 不同处理对小白菜中毒死蜱的去除效果

Table 2 Effect of different treatments on the removal of chlopyrifos on pakchoi

处理 Treatments	时间 Time/min	平均值 ±标准偏差* Mean ±S. D. / (mg/kg)	去除率 Reduction (%)
对照 Control		39.5 ±3.7 a	
清水 Water	5	27.4 ±4.0 b	30.6
	15	23.9 ±4.6 bc	39.5
次氯酸钠 100 mg/L (不调节 pH)	5	25.9 ±5.1 b	34.4
Sodium hypochlorite 100 mg/L	15	21.8 ±4.5 bc	44.8
次氯酸钠 100 mg/L (pH =5.0)	5	20.6 ±3.5 bc	47.8
Sodium hypochlorite 100 mg/L	15	17.6 ±3.3 cd	55.4
次氯酸钠 500 mg/L (不调节 pH)	5	21.5 ±5.4 bc	45.6
Sodium hypochlorite 500 mg/L	15	17.0 ±2.9 cd	56.9
次氯酸钠 500 mg/L (pH =5.0)	5	16.4 ±2.5 cd	58.5
Sodium hypochlorite 500 mg/L	15	11.6 ±3.2 d	70.6

注:相同字母表示在 0.05水平上无显著差异。Note: The same letter is not significantly different at P < 0.05.

参考文献:

- [1] LIU Qian-kai (刘乾开). New Pesticide Manual (新编农药手册) [M]. Shanghai (上海): Science and Technology Press (科学技术出版社), 1993: 84-86.
- [2] 化工部 合成材料研究院. (农用化学品手册) [M]. Beijing (北京): Industrial Press (工业出版社), 1995: 97-98.
- [3] AMYCN, PADILLA S, MOSET V, et al. The Relationship of Oral Chlopyrifos Effects on Behaviour Cholinesterase Inhibition and Muscarinic Receptor Density in Rat [J]. Pharmacology Biochemistry and Behaviour, 1997, 58 (1): 15-23.
- [4] REINALD, FLEMING H P, HUMPHRIES E G. Microbial Control of Cucumber Hydrocooling Water with Chlorine Dioxide [J]. Food Prot, 1995, 58: 541-546.
- [5] HWANG E, JERRY N C, MATTHEW J Z. Postharvest Treatment for the Reduction of Mandozeb in Fresh Apples [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 3127-3132.
- [6] 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: 153-160.
- [7] PUGLIESE P, MOLTO J C, Damiani P, et al. Gas Chromatographic Evaluation of Pesticide Residue Contents in Nectarines after Non-toxic Washing Treatments [J]. J Chromatog A, 2004, 1050: 185-191.
- [8] HWANG E, JERRY N C, MATTHEW J Z. Chlorine and Chlorine Dioxide Treatment to Reduce or Remove EBDCS and ETU Residue in a Solution [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 4734-4742.
- [9] LIU Zhen-long (刘振龙), WANG Kai-yun (王开运), XIA Xiaoming (夏晓明), et al. 小白菜中毒死蜱残留去除方法的研究 [J]. J Agro-Environ Sci (农业环境科学学报), 2007, 26 (2): 729-733.

(Ed. JIN S H)

· 会 讯 ·

第 16 届国际植物保护大会将在格拉斯哥召开

由国际植物保护科学协会 (IA PPS) 主办, 英国作物保护协会 (BCPC) 承办的 "第 16 届国际植保大会" 将于 2007 年 10 月 15 日至 18 日在风景秀丽的苏格兰城市格拉斯哥 (Glasgow) 召开。大会设有 32 个学科组, 议题涉及领域很宽, 包括常见议题如: 温带及热带农作物和园艺植物的保护、生物控制、抗性、有机生产、有益生物、新化合物的合成及使用等; 一些新议题如生物燃料、生物能源、生物传感器、生物制药、病毒和植物原生质等; 此外还设有一些专题如作物收割后的病害控制、新烟碱、化学信息学、大豆锈病和毒枝菌素等。一些社会问题, 如农业在解决世界贫困问题中的角色等也在大会讨论之列。

详情可参阅大会网站 <http://www.bcpc.org/>

(杨新玲)