

应用臭氧降解农药百菌清的试验研究

沈 群¹ 刘 月¹ 王 群¹ 李亚秋² 陈燕慧¹

(1. 中国农业大学食品学院; 2 北京化工学校)

摘 要 农药残留超标是目前影响我国果蔬质量和食品安全性的一大问题。笔者以农药百菌清为研究对象, 利用不同质量浓度的臭氧, 采用不同作用时间, 进行了百菌清降解试验。试验中发现, 臭氧初始质量浓度为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 0~ 15 min 内百菌清残留率快速下降, 至 15 min 时已降至原有量的 40%, 之后随着放置时间的延长百菌清的降解程度并无明显增加; 当臭氧初始质量浓度为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 5 min 后百菌清降解率几乎为 100%; 臭氧与百菌清混合后适当的振荡, 有利于百菌清的降解。试验结果表明, 臭氧有完全降解百菌清的可能。

关键词 臭氧; 百菌清; 降解

中图分类号 R 155.51

Study on Effect of Ozone on Chlorothalonil

Shen Qun¹, Liu Yue¹, Wang Qun¹, Li Yaqiu², Chen Yanhui¹

(1. College of Food Science and Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2 Beijing Chemistry Industry School, Beijing 100023, China)

Abstract Pesticide remnant is a big problem affected on the quality and security of fruits and vegetables. The effect of ozone on chlorothalonil with different concentration and operation time were studied. When the initial concentration of ozone was $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, within 15 min remnant level declined rapidly, the level was 40% of the original in 15 min, after that the reducing level would not declined obviously; chlorothalonil was almost none after 5 min operation at the initial concentration of ozone was $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; it was good practice to surge chlorothalonil. Experiments showed that chlorothalonil would be decomposed completely.

Key words ozone; chlorothalonil; decompose

我国是一个农药使用大国, 每年农药使用量在 23 万 t 左右, 品种达 1 244 种, 且 95% 以上为油溶性农药。由于缺乏安全使用农药的意识和知识, 农药的超剂量和超范围使用, 特别是在蔬菜、水果、茶叶等作物上高毒甚至剧毒农药的使用, 以及不按安全间隔期进行采收等, 致使部分农产品农药残留量超过国家标准。根据国家质量监督检验检疫总局公布的 2001 年第三季度产品质量抽查结果, 在抽查的 23 个大中城市的大型蔬菜批发市场中, 有 47.5% 的蔬菜农药残留量超过国家标准。据《中国质量报》报道, 我国每年发生的农药中毒事件中 2 万~ 4 万人受害, 实际人数可能达到 20 万~ 40 万人^[1]。果蔬农药残留超标问题及农产品安全问题亟待解决, 且降低果蔬农药残留将是一项长期和艰苦的工作。

收稿日期: 2002-01-31

沈 群, 北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区) 113 信箱, 100083

目前在检测蔬菜农药残留以及控制农药残留量超标蔬菜上市方面有很大的困难,北京市大钟寺、新发地等蔬菜批发市场每天都对蔬菜农药残留进行抽检,但由于没有相关的法律,以及其他种种原因,无法把已检测出的农药超标蔬菜逐出市场。

臭氧作为一种安全、卫生、无残留的强氧化剂,2001年已被美国食品药品监督管理局(FDA)列为食品添加剂。国内外早已将臭氧应用在医药、卫生、食品等行业中^[2],将其应用于农药降解是开发臭氧应用的一个新领域。据资料报道,臭氧与双氧水、紫外线联用,并用活性炭过滤,能够去除蔬菜上农药残留量的50%以上;用高压气体放电法产生的臭氧处理2h,可消除扁豆上敌敌畏80%以上^[3-5]。

百菌清作为杀菌剂,广泛应用于黄瓜、番茄等果蔬上,但其在水中的溶解度仅为 6×10^{-7} ;故笔者选用其进行了臭氧降解试验。

1 试验材料与方法

1.1 材料与仪器

百菌清:市售,江苏江阴市苏立精细化工有限公司;KQ-392型臭氧水发生器:武汉康桥环保设备有限公司;二甲苯:分析纯,北京化工厂;气相色谱/质谱仪:Thames Restek U. K; 250 mL 碘量瓶、移液管等玻璃仪器。

1.2 试验方法

称取1.00 g 百菌清,溶于250 mL 臭氧水中,加盖振荡1.5 min,放置一段时间。摇匀后准确移取30.0 mL 百菌清溶液,用30.0 mL 二甲苯萃取3次,每次加入二甲苯10 mL 后振荡1 min,放置待分层后(约5 min),收集下层水相,如此反复萃取3次,收集并保留上层萃取相。取萃取相0.1 μ L,用气相色谱分析百菌清含量。试验数据取平行试验的平均值。

2 试验结果与分析

2.1 臭氧质量浓度对降解百菌清的影响

将百菌清分别溶于250 mL 臭氧初始质量浓度为0, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6, 7.0 和 11.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧水中。振荡1.5 min,静置3.5 min。萃取后测定百菌清残留率(图1)。

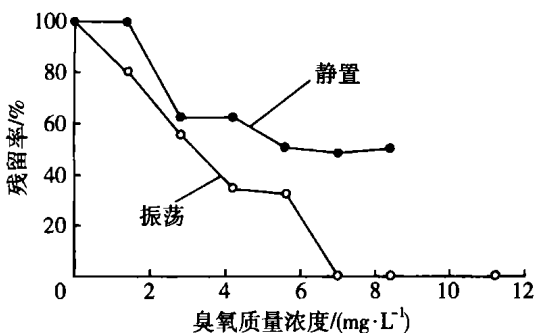


图1 臭氧质量浓度对百菌清残留率的影响

由图1可以看出,随臭氧质量浓度的增加,百菌清的残留率下降。百菌清与臭氧接触时适当振荡,有利于臭氧对其的分解。试验中发现,当臭氧初始质量浓度达到 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,5 min后,气相色谱中几乎无百菌清峰出现,质谱中也无相应的百菌清峰出现。

2.2 处理时间对降解百菌清的影响

将百菌清溶于 250 mL 臭氧初始质量浓度为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧水中, 振荡 1.5 min, 放置时间分别为 3.5, 13.5, 28.5, 58.5 min, 萃取后测定百菌清残留率(图 2)。由图 2 可知, 在 0~15 min 内百菌清残留率快速下降, 至 15 min 时, 已降至 40%, 之后随着放置时间的延长百菌清的降解程度并无明显增加。这是由于臭氧在放置过程中逐渐分解, 失去了氧化能力。由此可认为, 臭氧可在较短的时间内分解百菌清; 维持一定浓度, 能使臭氧较快地降解农药。

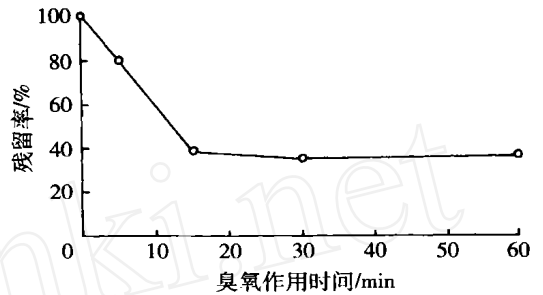


图 2 臭氧作用时间对百菌清残留率的影响

3 结 论

1) 臭氧初始质量浓度为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 0~15 min 内百菌清残留率快速下降, 至 15 min 时, 已降至 40%, 之后随着放置时间的延长百菌清的降解程度并无明显增加; 当臭氧初始质量浓度为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 5 min 后, 百菌清降解率几乎为 100%; 臭氧与百菌清混合后适当的振荡, 有利于百菌清的降解。

2) 通过多次试验发现, 前处理方式对百菌清降解率有很大关系。气相色谱为高精度测试仪器, 要求前期试验中各步操作准确无误, 否则会使试验数据有较大误差。

参 考 文 献

- 1 国家质量监督检验检疫总局 23 个大中城市 47.5% 的蔬菜农药残留量超标 <http://www.sohu.com>, 2001, 11
- 2 沈 群, 王 群 臭氧的特性及其应用 食品科技, 2000(6): 20~ 21
- 3 龚 勇, 秦冬梅 臭氧消解水中残留农药的试验研究 农药科学与管理, 1999, 20(2): 16~ 17
- 4 杨学昌, 王 真, 高宣德, 等 蔬菜水果农药残留处理的新方法 清华大学学报(自然科学版), 1997, 37(9): 13~ 15
- 5 马 军 高效催化氧化分解水中高稳定性有毒有害农药(莠去津). 中国给排水, 1998, 14(3): 18~ 20