

臭氧去除蔬菜表面残留农药及对蔬菜品质的影响

吴双桃¹, 吴云影^{1,*}, 山内四郎²

(1.韩山师范学院化学系, 广东 潮州 521041; 2.日本三菱多田电机株式会社, 日本岡山県 瀬戸内市 〒701-4247)

摘要:采用持续通臭氧浸泡处理, 研究臭氧对蔬菜残留农药的去除效果以及对蔬菜品质的影响, 并探讨减少VC流失的有效措施。结果表明, 臭氧处理对残留农药的去除效果与处理时间、残留物种类有关。水中持续通臭氧加快去除油菜表面的残留农药, 去除率为氯氰菊酯>三氟氯氰菊酯>对硫磷。臭氧处理可破坏蔬菜的表面形态及导致营养成分还原型VC的流失, 叶菜类VC损失量和流失率较瓜果类蔬菜大, 表现为: 芥兰>油菜>青椒>黄瓜。缩短臭氧处理时间、加入少量食用醋、以及降低反应系统中水的温度可有效减少蔬菜中VC的流失。

关键词: 臭氧; 残留; 蔬菜; VC; 去除率

Removal of Residual Pesticides on Vegetable Surface Using Ozone and Its Effect on Vegetable Quality

WU Shuang-tao¹, WU Yun-ying^{1,*}, YAMAKUCHI Silang²

(1. Department of Chemistry, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

2. Tada Electric Co. Ltd., Okayama 〒701-4247, Japan)

Abstract: The efficacy of ozone to remove residual pesticides on the surface of vegetables by immersing them in water while continuously introducing ozone was investigated as well as its effect on vegetable quality. Several effective approaches were proposed to reduce vitamin C (VC) loss. The results showed that the removal efficiency of pesticide residues by ozone was dependent on ozone treatment time and the type of pesticides. The removal process of pesticides could be accelerated by continuously introducing ozone. Cypermethrin, cyhalothrin and parathion were removed in decreasing order of efficiency. The surface of vegetables could be destroyed and the content of VC was reduced by ozone treatment. Under the same conditions, the absolute amount and percentage of VC loss in leaf vegetables were higher than in fruit vegetables, and the decreasing order was *Brassica alboglabra* L. H. Bailey, *Brassica rapa* L. Chinensis Group, *Capsicum annuum* L. and *Cucumis sativus* L. The VC loss could be reduced by shortening the treatment time, adding a small amount of vinegar or lowering the water temperature.

Key words: ozone; residue; vegetable; vitamin C; removal rate

中图分类号: X592; TS255.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 21-0124-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201421024

喷施化学农药防治病虫害是农业生产中提高产量的必要措施, 但过量施用农药可带来环境污染问题, 并造成作物农药残留超标^[1-3]。这些农药通常毒性大、残留性高、降解难, 对人体健康造成一定的危害, 导致食品安全事件时有发生。为防范农药残留带来的健康隐患, 有报道采用瓜果清洗剂、食盐、NaHCO₃、高锰酸钾、水煮等方法清洗蔬菜, 但效果不太理想^[4-7]。近年来, 臭氧氧化技术开始应用于水体^[8-11]或蔬菜残留农药^[12-14]的降解去除。臭氧(O₃)是一种强氧化剂, 其强氧化性可破坏有机农药的化学键, 从而达到降解去除的目的。已报道的研究成果多集中在臭氧对某种

农药的去除效果及影响因素方面^[12-14], 而臭氧处理对蔬菜品质的破坏以及如何有效地减少营养损失方面的研究成果鲜见报道^[15-17]。本研究采用臭氧处理技术清洗蔬菜, 研究臭氧对三氟氯氰菊酯(cyhalothrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)和对硫磷(parathion)3种农药的去除效果, 以及臭氧处理对蔬菜表面形态的影响和蔬菜中VC的损失, 并探讨水温、处理时间和pH值等因素对VC流失的影响, 提出在达到较好的农药去除效果前提下, 尽可能多地保留蔬菜中VC的有效措施, 为消费者在日常生活中正确、安全地使用臭氧清洗技术提供指导性建议。

收稿日期: 2013-10-28

基金项目: 日本三菱-多田电机株式会社海外委托研究项目

作者简介: 吴双桃(1976—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为土壤污染和食品安全。E-mail: csfuwst@hstc.edu.cn

*通信作者: 吴云影(1956—), 女, 教授, 博士, 研究方向为材料表面物理与化学。E-mail: yunyingwu@hstc.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

芥兰 (*Brassica alboglabra* L. H. Bailey)、油菜 (*Brassica rapa* L. Chinensis Group)、黄瓜 (*Cucumis sativus* L.) 和青椒 (*Capsicum annuum* L.)，均购自本地市场，经测定表面农药残留未超标。

农药 (三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、对硫磷) 均由潮州市农药检验所提供的标样配制；乙腈、正乙烷等试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

臭氧发生器 (TATD-1 臭氧发生器, 臭氧产生速率为 2 g/h) 日本三菱-多田公司; YQ-073 岛津 GC-2010、YQ-001 岛津 GC-2010 气相色谱仪 日本岛津公司; XSP-9CB 生物显微镜 上海长方光学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 臭氧水平均质量浓度的测定^[18]

臭氧溶于水, 所得溶液即为臭氧水。臭氧发生器产生的臭氧以鼓泡的方式通入蒸馏水中, 通过调节臭氧流量、时间等因素控制臭氧质量浓度。水中臭氧质量浓度采用碘量法测定。

1.3.2 臭氧处理法对蔬菜表面残留农药的去除

农药污染蔬菜样品 (油菜) 的制备: 将三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、对硫磷 3 种农药配制成混合溶液, 质量浓度均为 0.200 mg/L。将油菜在混合农药中浸泡 30 min, 取出、晾干, 制成表面有农药残留的蔬菜样品。

蔬菜表面残留农药去除: 将蔬菜样品放入水中, 持续通入臭氧进行处理。同时采用水洗 (直接通空气处理) 进行对比实验, 处理时间分别为 0、5、10、15 min。取出油菜样品, 晾干。

1.3.3 残留农药分析

采用中华人民共和国农业部执行标准 NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法》测定。

1.3.4 蔬菜中 VC 含量的测定

采用 GB/T 6195—1986《水果、蔬菜 VC 含量测定法 (2,6-二氯酚酚滴定法)》测定。

1.3.5 色谱条件

有机磷农药: 色谱柱为 DB-1701; 柱箱加热温度: 起始 50 °C, 保持 1 min, 然后以 40 °C/min 的速率升至 150 °C, 再以 6 °C/min 的速率升至 250 °C, 保持 8 min; 气体流量为: 柱流量为 2.5 mL/min, 氢气为 80 mL/min, 空气为 120 mL/min; 进样器温度为 230 °C; FPD 检测器温度 250 °C。

有机氯农药: 色谱柱为 SPB-5; ECD 检测器温度 300 °C; 进样器温度为 280 °C; 柱箱加热温度: 起

始 150 °C, 然后以 12 °C/min 的速率升至 280 °C, 保持 17 min; 柱气体流量为 1.0 mL/min。

1.3.6 指标测定

$$\text{农药去除率/\%} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_1 为蔬菜残留农药的初始质量浓度/(mg/L); ρ_2 为处理后残留农药剩余质量浓度/(mg/L)。

$$\text{VC 流失率/\%} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (2)$$

式中: C_1 为蔬菜中初始 VC 含量/(mg/100 g); C_2 为处理后蔬菜中剩余 VC 含量/(mg/100 g)。

2 结果与分析

2.1 水中臭氧质量浓度的测定

臭氧发生器预热 1 h, 通入空气 5 min 后开始计时, 往 1 L 水中通入臭氧, 测定水温 (27 °C) 条件下不同时间段水中的臭氧含量, 结果如表 1 所示。随着通臭氧时间延长, 水中的臭氧质量浓度逐渐增大, 当时间达到 10 min 时, 臭氧在水中的溶解达到最大。

表 1 水中臭氧质量浓度
Table 1 Ozone concentration in water

时间/min	1	3	5	10	15
臭氧质量浓度/(mg/L)	3.20	4.49	5.00	6.00	6.00

2.2 通臭氧处理对油菜表面残留农药的去除

供试 3 种农药在油菜上的初始残留量分别为: 三氟氯氰菊酯 0.48 mg/kg、氯氰菊酯 0.45 mg/kg、对硫磷 0.23 mg/kg。将 20 g 污染油菜放入 1 L 水中, 持续通入臭氧处理, 时间分别为 0、5、10、15 min, 测定蔬菜表面上混合农药的残留量, 考察臭氧处理对油菜残留农药的去除, 结果如图 1 所示。

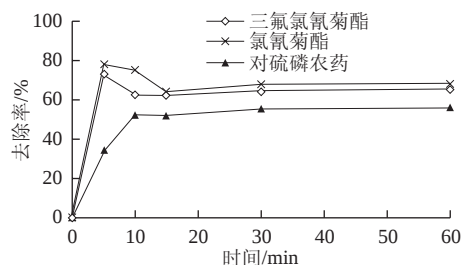


图 1 臭氧对油菜表面残留农药的去除

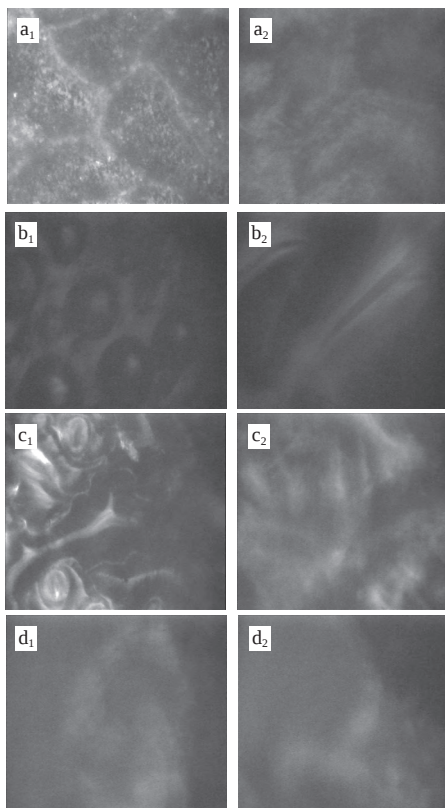
Fig.1 Removal of pesticide residues on *Brassica rapa* L. Chinensis Group by ozone

臭氧处理对油菜中 3 种残留农药均有显著的去除效果, 随处理时间延长去除率增大。不同种类的农药去除率有较大差异, 臭氧对三氟氯氰菊酯和氯氰菊酯这 2 种农药降解具有快速、高效的特点, 通入臭氧 5 min 后去

除率分别达到72.9%和77.8%。而对硫磷的水解半衰期为108 d, 性质较为稳定, 相同条件下臭氧处理效果较前2种农药差, 通入臭氧5 min对硫磷去除率仅34.8%, 而后随着时间延长去除率增大。60 min后三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯和对硫磷去除率分别可达62.9%、68.3%和55.9%。实验开始之初, 臭氧除了对农药的氧化去除作用外, 也促进了农药在水中的溶解度, 短时间内农药残留量迅速降低; 随着时间延长部分农药又重新吸附到蔬菜表面, 然后在臭氧作用下逐渐减少。臭氧对残留农药的去除效果与残留物的种类有关^[13,16], 去除率为氯氰菊酯>三氟氯氰菊酯>对硫磷。大多数研究表明, 臭氧处理蔬菜表面残留的有机农药, 可大大降低其毒性^[6,19], 保证蔬菜的食用安全, 且在5~10 min左右可达最大去除效果。

2.3 臭氧处理对蔬菜表面形态的影响

持续通臭氧, 采用显微镜观察处理前、后芥兰、青椒、油菜和黄瓜4种蔬菜表面的形态(放大40倍), 图2分别为臭氧处理前后芥兰、青椒、油菜和黄瓜的显微镜照片。



a. 芥兰; b. 青椒; c. 油菜; d. 黄瓜; 下脚标1和2分别为臭氧处理前和处理后。

图2 臭氧处理前、后4种蔬菜表面形态(×40)

Fig.2 Surface form of four vegetables before(left) and after(right) treatment with O₃ (×40)

如图2所示, 臭氧处理后对蔬菜的表面形态均产生一定影响, 脉络清晰的芥兰叶片在臭氧的强氧化作用下变得形态模糊, 而结构完整, 呈气泡状态的青椒表面在臭氧处

理后变得平整, 气泡结构消失。受试蔬菜黄瓜和油菜也可观察到类似的现象, 可见臭氧处理系统中, 臭氧与蔬菜表面物质发生了氧化作用, 从而改变其表面形态。

2.4 处理时间对还原型VC流失的影响

将100 g蔬菜加入到1 L水中, 室温下持续通入O₃处理, 研究臭氧处理对污染蔬菜中还原型VC损失的影响。图3为蔬菜中VC含量(mg/100 g, 以鲜质量计)随臭氧处理时间的变化。

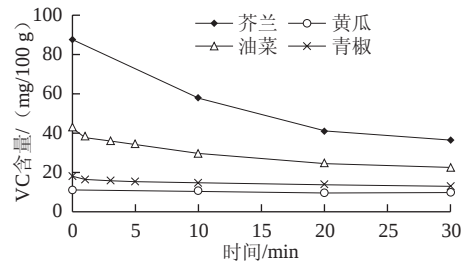


图3 水中持续通臭氧对蔬菜VC含量的影响

Fig.3 Effect of continuous introduction of ozone into water on VC content

VC是一种水溶性维生素, 是人体必需的营养元素。当蔬菜中还原型VC与臭氧相遇时, 易发生氧化还原反应, 导致蔬菜中VC流失^[17,22]。由图3可知, 不同蔬菜品种其VC含量差异较大, 4种蔬菜中初始VC含量表现为: 芥兰>油菜>青椒>黄瓜, 其中, 芥兰和油菜属叶菜类, 青椒和黄瓜属瓜果类。无论是叶菜还是瓜果类蔬菜, 在经过臭氧处理后, 其体内的VC都会随时间的延长而迅速下降。不同种类的蔬菜, VC的损失量及流失速率有较大差异。经过30 min的持续通臭氧处理后, 不同蔬菜的VC损失量为: 芥兰>油菜>青椒>黄瓜, 芥兰的VC绝对损失量最大, 达51.2 mg/100 g芥兰; 而黄瓜的VC损失量最小, 仅为1.3 mg/100 g芥兰。

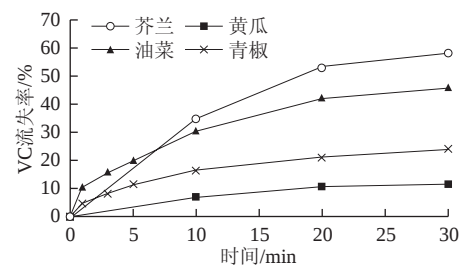


图4 持续通臭氧时间对蔬菜VC流失率的影响

Fig.4 Effect of ozone treatment time on vitamin C loss rate

臭氧处理导致的VC流失率与蔬菜类型、初始VC含量以及臭氧处理时长有直接关系, 图4为4种蔬菜中VC流失率随臭氧处理时间延长的变化。随着处理时间延长, 各蔬菜中的VC流失率先快速上升后缓慢增长。持续通臭氧处理后各蔬菜的VC流失率呈现出: 芥兰>油菜>青椒>黄瓜, 叶菜类蔬菜(芥兰、油菜)中还原型VC流失率较

大,而瓜果蔬菜(黄瓜、青椒)中还原型VC流失较小,主要原因是因为叶菜类蔬菜与臭氧接触面积较大,因此流失率增大。另外,从VC的初始含量来看,叶菜类蔬菜(芥兰、油菜)远远多于瓜果蔬菜(黄瓜、青椒),VC的流失率随初始VC含量的增加而升高。从以上结果可知,缩短臭氧的处理时间可有效地减少蔬菜中VC的流失,尤其是对叶菜类蔬菜,其VC损失量和损失率在臭氧清洗时最大,因此在处理此类蔬菜时要严格控制时间。结合2.2节中臭氧处理5 min后三氟氯菊酯和氯菊酯去除率均可达到72%以上,通臭氧时间以5 min为宜。

2.5 温度对油菜VC流失的影响

以油菜为代表,考察温度对油菜中VC流失的影响。将1 L蒸馏水(水温27℃)换成冰水(水温0℃),或在冰水中加冰块来控制臭氧处理系统的温度(0℃时臭氧质量浓度约为8.6 mg/L),加入100 g污染油菜并持续通入臭氧10 min,油菜中VC流失率如图5所示。采用臭氧处理油菜时,较低的水温可以减少油菜中VC的流失,更多地保留蔬菜中的还原性VC,这与VC在低温下较稳定,不易氧化降解有关^[21-22]。尤其是当在冰水中再加入冰块,可使10 min的处理过程中一直维持系统低温状态,油菜中VC的流失量大大减少。温度影响臭氧在水中的质量浓度、反应和传质扩散速率,臭氧对蔬菜表面残留农药的去除及导致蔬菜中VC流失的过程是气液两相反应,温度是影响传质过程的主要因素。溶液温度升高使臭氧在水中溶解度下降,造成传质推动力的下降^[23],不利于农药氧化降解;而温度过低则会降低臭氧对农药的氧化反应速率。综合以上因素,使臭氧在水中停留时间长,能维持较高浓度的臭氧,既保证臭氧对残留农药去除效果,又能减少对蔬菜中营养成分的损失,则宜在常温或冰水条件下进行臭氧处理。

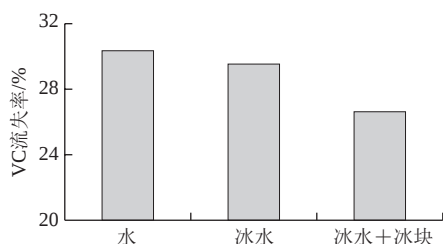


图5 水温对油菜VC流失率的影响

Fig.5 Effect of water temperature on vitamin C loss rate in *Brassica rapa* L. Chinensis Group

2.6 酸度对油菜VC流失的影响

在1 L蒸馏水中分别加入0、0.5%、1%和1.5%的食用醋,调节水中pH值分别约为7.5~8.5、6.8~7、6~6.8和5~6。对100 g污染油菜持续通入臭氧处理10 min,考察溶液pH值变化对油菜中还原型VC流失的影响,结果如

图6所示。随着臭氧处理系统中食用醋比例升高水中酸度增大,油菜中还原型VC流失率逐渐下降。可见,弱酸条件可以有效抑制蔬菜中还原型VC的流失,较大程度地保留原有营养成分。原因是VC在中性以上的溶液中(pH>7.6)非常不稳定,但在酸性溶液(pH>4)较为稳定。申元丽等^[19]研究表明初始pH值对臭氧氧化草甘膦的去除率没有影响,仅有的影响是在酸性条件(pH 4.9)下去除速率会减慢。综合考虑,为减少营养成分的流失,可在臭氧处理系统中加入1%食用醋,保持pH 6~6.8的酸性条件。

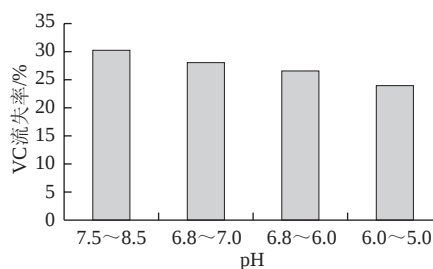


图6 酸度对油菜VC流失率的影响

Fig.6 Effect of pH on VC loss rate in *Brassica rapa* L. Chinensis Group

3 结论

水中持续通臭氧处理可加快去除蔬菜表面的残留农药,去除率表现为:氯菊酯>三氟氯菊酯>对硫磷。油菜中残留农药三氟氯菊酯、氯菊酯和对硫磷的水平分别为0.48、0.45 mg/kg和0.23 mg/kg时,持续通臭氧5 min去除率分别达到72.9%、77.8%和34.8%。

臭氧与蔬菜表面组织的氧化作用导致表面形态改变。臭氧在去除蔬菜表面残留农药的同时,会造成还原型VC的流失。叶菜类的芥兰和油菜VC损失量和流失率均较瓜果类的青椒和黄瓜大。随着处理时间延长,蔬菜中的VC流失率先快速上升后缓慢增长。缩短臭氧处理时间可最大程度地保留VC,时间以5 min为最佳。

臭氧处理系统的温度和酸度均可影响蔬菜中VC的流失。加入1%食用醋、以及加冰降低反应系统中水的温度可以有效减少蔬菜中VC的流失。

参考文献:

- [1] 孙筱平,胡建成,宋卫烈,等.浅析“菜篮子”里的隐性污染及预防对策[J].河南预防医学杂志,2001,12(4):252-253.
- [2] 宋晓晖,李建斌,曹齐卫,等.温室黄瓜中4种常用农药的残留分析[J].食品科学,2012,33(10):228-231.
- [3] 南淑清,周培疆,戎征.典型农业生产功能区土壤中六六六、滴滴涕类农药残留及其异构体分布[J].中国环境监测,2009,25(6):81-85.
- [4] 刘红玉,陈振德,汪东风,等.高铁酸钾去除菠菜中有机磷农药残留[J].食品科学,2009,30(17):56-59.
- [5] 刘超,强志民,田芳,等.多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究[J].环境科学,2009,30(1):127-133.

- [6] 王长方, 陈峰, 魏辉, 等. 甘蓝中高效氯氟菊酯残留去除方法的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 1018-1021.
- [7] 黄戔, 潘康标, 沈娟, 等. 5种有机磷农药在10种蔬菜水煮过程中的消解研究[J]. 食品科学, 2010, 31(3): 142-144.
- [8] ORMAD M P, MIGUEL N, CLAVER A, et al. Pesticides removal in the process of drinking water production[J]. Chemosphere, 2008, 71(1): 97-106.
- [9] QIANG Z M, ADAMS C, SURAMPALLI R. Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin[J]. Ozone Science and Engineering, 2004, 26(6): 525-537.
- [10] REAL F J, BENTITEZ F J, ACERO J L, et al. Removal of diazinon by various advanced oxidation processes[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 82(6): 566-574.
- [11] 韦贞鸽, 杨军, 吴洁莹, 等. 敌敌畏的臭氧氧化处理[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 985-989.
- [12] ACERO J L, BENITEZ F J, REAL F J, et al. Oxidation of acetamide herbicides in natural waters by ozone and by the combination of ozone/hydrogen peroxide: kinetic study and process modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(23): 5762-5769.
- [13] 蒋红英, 刘书来, 张建友, 等. 有机磷和菊酯类农药在蔬菜中的氧化消降技术研究[J]. 浙江工业大学学报, 2010, 38(4): 368-371.
- [14] HWANG Eunsun, JERRY N C, MATTHEW J Z. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(6): 3127-3132.
- [15] 陆胜民. 臭氧降解蔬菜中乐果残留及其对其品质的影响[J]. 中国食品学报, 2006, 6(1): 129-132.
- [16] 余向阳, 陈峰, 徐敦明, 等. 臭氧对青菜中3种有机磷农药去除效果及VC和类胡萝卜素含量的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2005, 33(11): 150-154.
- [17] 曲春香, 宋卫平, 许宏庆, 等. 臭氧水处理对蔬菜中VC和胡萝卜素含量的影响[J]. 现代食品科技, 2005, 21(2): 80-81.
- [18] 伍小红, 李建科, 戴金续. 臭氧对3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.
- [19] 申元丽, 马金锋, 赵旭, 等. 臭氧氧化降解除草剂草甘膦的实验研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(8): 1647-1652.
- [20] 董月菊, 张玉刚, 戴洪义. 苹果汁中维生素C热降解动力学研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(4): 84-89.
- [21] 董月菊, 戴洪义. 不同试验条件对脐橙鲜榨汁中维生素C稳定性的影响[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(1): 41-45.
- [22] 刘凤霞, 张燕, 汪厚银, 等. 热破碎番茄浆贮藏期间非酶褐变动力学分析[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 260-265.
- [23] 何志桥, 宋爽, 周华敏, 等. 臭氧/超声联合降解水中对氨基苯酚的动力学[J]. 化工学报, 2006, 57(12): 2964-2970.