

茄果类蔬菜中有机氯类农药残留的超声波清洗条件优化

孙 花, 马雪琴, 潘存庆, 焦绍明

(金昌市农产品质量安全检测中心, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 以茄子和番茄为试验材料, 通过超声波功率、清洗时间和清洗温度单因素试验以及 3 因素 4 水平正交试验, 研究了超声波清洗处理因素对茄果类蔬菜有机氯农药残留去除效果。结果表明, 超声波处理对茄果类蔬菜中有机氯农药百菌清残留去除率影响由大到小为功率、时间、温度; 最优超声波清洗条件为超声波功率 500 W, 清洗时间 5 min, 清洗温度 10 ℃, 在此条件下, 超声波处理对茄子、番茄中有机氯农药残留去除率分别可达 96.2%、98.1%。

关键词: 茄果类蔬菜; 有机氯类农药; 百菌清; 农药残留; 超声波清洗; 去除率; 条件优化

中图分类号: S481; TQ450.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2019)07-0010-06

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2019.07.003](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2019.07.003)

Optimization of Ultrasonic Cleaning Conditions for Organochlorine Pesticide Residues in Solanaceous Vegetables

SUN Hua, MA Xueqin, PAN Cunqing, JIAO Shaoming

(Jinchang Agricultural Product Quality and Safety Testing Center, Jinchang Gansu 737100, China)

Abstract: With eggplant and tomato were used as experimental materials, the removal efficiency of organochlorine pesticide residues in eggplant and fruit vegetables by ultrasonic power, cleaning time, cleaning temperature and three factors and four levels orthogonal test were studied. The results showed that the effect of ultrasonic treatment on the removal rate of organochlorine pesticide chlorothalonil residues in eggplant and fruit vegetables ranged from big to small is power, time, temperature, and the optimal ultrasonic cleaning conditions were ultrasonic power 500 W, cleaning time 5 min and cleaning temperature 10 ℃. Under these conditions, the removal rates of organochlorine pesticide residues in eggplant and tomato by ultrasonic treatment were 96.2% and 98.1%, respectively.

Key words: Solanaceous vegetables; Organochlorine pesticides; Chlorothalonil; Pesticide residues; Ultrasonic cleaning; Removal rate; Optimization of conditions

蔬菜营养丰富, 在人们饮食中不可或缺。随着人们生活水平和安全消费意识的提高, 蔬菜中农药残留问题日益受到消费者关注。近年来, 各级监管部门对农药残留的监管力度不断加大, 蔬菜农药残留超标现象得

到较好控制, 但农药的长期使用已经造成了土壤污染, 即使不使用农药, 蔬菜中的农药残留现象也依然存在。长期食用带有农药残留的蔬菜, 会降低人体免疫力, 诱发慢性疾病^[1-2], 甚至导致癌症和基因突变^[3]。因

收稿日期: 2019-05-16

基金项目: 金昌市科技计划项目“不同类型蔬菜中农药残留的超声波去除条件优化”。

作者简介: 孙 花 (1979—), 女, 甘肃武威人, 农艺师, 硕士, 主要从事农产品质量安全监督与检测工作。联系电话: (0)13649352211。Email: 94793831@qq.com。

通信作者: 马雪琴 (1974—), 女, 甘肃民勤人, 高级农艺师, 硕士, 主要从事农产品质量安全监督与检测工作。Email: 306900201@qq.com。

此,选择合理、有效的采后处理方法,对去除蔬菜中的农药残留,引导蔬菜清洗产业发展具有重要意义。

目前,蔬菜中农药残留去除方法常用的生物、物理和化学降解去除法等^[4-9],存在损失营养成分、污染蔬菜、清洁效果不理想等问题^[10]。超声波清洗是一项新型的清洗技术,主要原理是超声波空化作用,具有快速、高效、清洁效果好、无污染等特点^[11],是很有应用前景的降解技术。近几年来,国内外对农药废水超声波处理取得了一定进展^[12-15],蔬菜有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的超声波降解去除也有报道^[16-18],但蔬菜有机氯类农药残留的超声波降解去除未见报道。我们以茄果类蔬菜茄子和番茄为试验材料,选择有机氯农药百菌清作为研究对象,采用不同的超声波功率、清洗时间和清洗温度进行单因素试验及 3 因素正交试验,以期获得茄果类蔬菜最佳的超声波清洗条件。

1 材料及设备

1.1 供试材料与试剂

指示茄果类蔬菜品种分别为茄子凯利长茄(由山东省寿光市寿丰种苗开发中心提供)、番茄威萨 1 号(由山东省寿光市迈格威农业开发有限公司提供),均采自金昌市金川区许家沟大棚。供试农药为 75%百菌清可湿性粉剂,由利民化工股份有限公司生产并提供。供试农药标准品为百菌清,浓度为 100 mg/L,购自中国农业部标准物质中心。供试试剂为农残级乙腈、色谱级正己烷、色谱级丙酮,购自天津市康科德科有限公司;NaCl 为分析纯,购自北京康普汇维科技有限公司,140℃烘烤 4 h;固相萃取柱为弗罗里矽柱(Florisil),容积 6 mL,填充物 1 000 mg,由美国安捷伦技术有限公司生产。

1.2 实验设备

超声波处理机为 TTL-120 型超声波清

洗器,由北京同泰联科技发展有限公司生产。GC-7890B 气象色谱仪(ECD 检测器),由美国安捷伦科技有限公司生产。IKA RV10 旋转蒸发仪,由艾卡广州仪器设备有限公司生产的。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 为使蔬菜对农药的吸收更接近实际,超声波清洗试验更准确,将配制好的 100 mg/L 的 75%百菌清可湿性粉剂溶液均匀喷洒在待收获的大棚种植蔬菜(茄子、番茄)上,待农药充分吸收后采摘用于实验。将采摘后的蔬菜(茄子、番茄)清水冲洗 1 min 作为对照。

1.3.2 有机氯农药检测方法 农药残留测定方法参照《NY/T 761.2—2008 中华人民共和国农业行业标准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的测定》的方法进行^[19]。

气相色谱测定条件:DB-17MS 色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度 230℃;ECD 检测器 320℃,柱温 150℃(保持 2 min),以 6℃/min 的速度升至 270℃(保持 13 min);载气(N₂)流速 60 mL/min;进样方式为分流进样,分流比 10:1,进样量 1.0 μL。

有机氯去除率计算公式如下:

$$X(\%)=(1-C_1/C_2)\times 100\%$$

式中: X 为有机氯的去除率; C_1 为清洗后样品中某种有机氯的含量; C_2 处理前样品中某种有机氯的含量。通过比较出峰时间可以确定农药的种类;通过比较样品检测时峰面积和标准浓度峰面积,即可测定样品中的农药含量。

1.4 数据处理

采用 Excel 2010 软件对试验各指标数据进行数据分析,采用 t 检验进行差异显著性分析($P<0.05$ 为差异显著, $P<0.01$ 为差异极显著)。

2 结果与分析

2.1 超声波清洗条件对茄果类蔬菜中有机氯类农药的去除效果

2.1.1 超声波功率对茄果类蔬菜中百菌清的去除效果 由图 1 可见,随着超声波功率的增加,对茄果类蔬菜百菌清的去除率呈现先增大趋势,但增大到一定程度后呈现下降趋势。功率为 500 W 时对茄子、番茄中百菌清的去除率均最大,分别达到 94.8%、97.1%,与清水冲洗 1 min 的去除率 35.0%、35.7%相比,均存在显著性差异($P < 0.05$)。说明超声波清洗茄果类蔬菜百菌清农药残留的最佳功率为 500 W,在此功率下,超声波清洗对茄果类百菌清农药残留的去除率效果均显著优于清水冲洗。

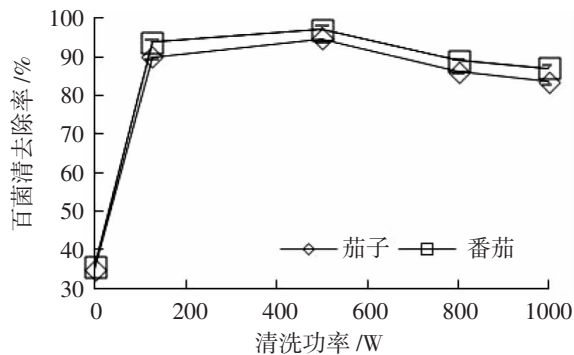


图 1 超声波功率对茄子、番茄中百菌清去除率影响

2.1.2 超声时间对茄果类蔬菜中百菌清的去除效果 在最佳清洗功率 500 W 的条件下,分别在 10 °C 水中清洗 2、5、8、11 min,测定百菌清的去除率。由图 2 可见,清洗功率 500 W 条件时,百菌清去除率均在 92% 以上,随着清洗时间的延长,在 2~5 min 内的百菌清去除率呈现增大趋势,当清洗时间超过 5 min 时清洗时间对百菌清去除率的提高较为缓慢。在 2~5 min 内,超声波清洗对茄子中百菌清去除率由 92.8% 提高到 96.2%,提高了 3.4 百分点;对番茄中百菌清去除率由 95.5% 提高到 98.1%,提高了 2.6 百分点。而从 5 min 延长至 11 min 时,茄子和番茄中百菌清去除速率变缓,清洗处理 8

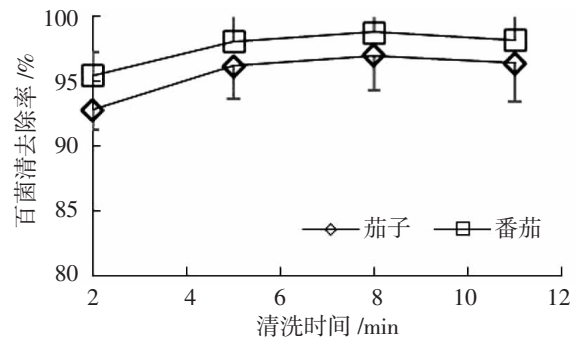


图 2 清洗时间对茄子、番茄中百菌清去除率影响

min 后去除率反呈下降趋势。

2.1.3 超声温度对茄果类蔬菜中百菌清的去除效果 在茄果类蔬菜的最佳清洗功率 500 W 的条件下,分别在 5、10、15、20 °C 水中清洗 5 min,测定百菌清的去除率。从图 3 可以看出,清洗温度在 5~10 °C 内,百菌清去除率上升较快,随着清洗温度的升高,超声波清洗对茄子和番茄中百菌清的去除率均呈缓慢上升趋势。清洗温度在 5~10 °C 内,超声波清洗对茄子中百菌清的去除率由 92.0% 提高到 96.2%,提高了 4.2 百分点;对番茄中百菌清的去除率由 92.3% 提高到 98.1%,提高了 5.8 百分点。而清洗温度超过 10 °C 时,茄子和番茄中百菌清的去除率变缓或基本平稳。

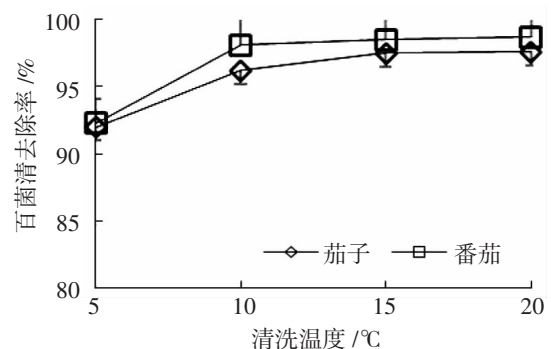


图 3 清洗温度对茄子、番茄中百菌清去除率影响

2.2 茄果类蔬菜最佳农药残留去除条件确定 以超声波功率、清洗时间、清洗温度为主要影响因素,以农药残留去除率为评价指标,对茄子、番茄进行 3 因素 4 水平的正交试验,以此来获得茄果类蔬菜农药残留去除

率最高的清洗条件。

从表 1 可以看出，通过正交试验，得到超声波清洗茄子中百菌清的去除率以处理 6 最高，为 96.2%，说明最佳超声波清洗条件为 A₂B₂C₂，即超声波功率为 500 W、清洗时间 5 min、清洗温度 10 ℃。对正交试验各因素进行极差分析，得到 3 因素对茄子中农药残留去除率影响由大到小为超声波功率、清洗时间、清洗温度。

表 1 茄子农药残留去除正交试验

试验 处理号	因素			农药残留 去除率 %
	A功率 /W	B时间 /min	C温度 /℃	
1	125	2	5	88.9
2	125	5	10	91.4
3	125	8	15	89.3
4	125	11	20	90.2
5	500	2	5	91.9
6	500	5	10	96.2
7	500	8	15	95.0
8	500	11	20	96.1
9	800	2	5	85.3
10	800	5	10	87.5
11	800	8	15	86.1
12	800	11	20	85.7
13	1000	2	5	85.5
14	1000	5	10	84.4
15	1000	8	15	82.3
16	1000	11	20	82.1
K ₁	359.8	348.4	351.6	R=1 417.9
K ₂	379.2	359.4	359.5	
K ₃	344.6	352.5	352.7	
K ₄	334.3	357.6	354.1	
k ₁	90.0	87.1	87.9	
k ₂	94.8	89.9	89.9	
k ₃	86.2	88.1	88.2	
k ₄	83.6	89.4	88.5	
R	11.2	2.8	2.0	

从表 2 可以看出，通过正交试验，得到超声波清洗番茄中百菌清残留去除率也以处理 6 最高，为 98.1%，说明最佳超声波清洗条件为 A₂B₂C₂，即超声波功率为 500 W、清洗时间 5 min、清洗温度 10 ℃。对正交试验各因素进行极差分析，得到 3 因素对番茄中农药残留去除率影响由大到小为超声波功

率、清洗时间、清洗温度。

表 2 番茄农药残留去除正交试验

试验 处理号	因素			农药残留 去除率 %
	A 功率 /W	B 时间 /min	C 温度 /℃	
1	125	2	5	92.1
2	125	5	10	96.0
3	125	8	15	93.4
4	125	11	20	94.2
5	500	2	5	95.4
6	500	5	10	98.1
7	500	8	15	97.1
8	500	11	20	97.7
9	800	2	5	87.3
10	800	5	10	90.5
11	800	8	15	89.6
12	800	11	20	88.4
13	1000	2	5	88.9
14	1000	5	10	87.6
15	1000	8	15	85.7
16	1000	11	20	85.7
K ₁	375.7	360.5	363.7	R=1 467.7
K ₂	388.3	370.3	372.2	
K ₃	355.8	369.8	365.8	
K ₄	347.9	367.1	366.0	
k ₁	93.9	90.1	90.9	
k ₂	97.1	92.6	93.1	
k ₃	89.0	92.5	91.5	
k ₄	87.0	91.8	91.5	
R	10.1	2.4	2.1	

3 小结与讨论

试验结果表明，超声波处理因素对茄果类蔬菜中有机氯农药残留去除率影响由大到小为超声波功率、清洗时间、清洗温度，说明在超声波功率、清洗温度、清洗时间 3 个处理因素中，以超声波功率对茄果类蔬菜中农药去除效果影响最大，清洗温度对茄果类蔬菜中农药去除率效果最小，这与何天宇等^[17]研究叶类蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留的超声波清洗条件优化结论一致。最优的超声波清洗条件为超声波功率 500 W，清洗时间 5 min，清洗温度 10 ℃，在此条件下，超声波清洗处理对茄子、番茄中有机氯农药残留去除率分别可达 96.2%、98.1%。试验结果还表明，在一定范围内，随超声波功率增加，蔬菜中有机氯农药残留去除率近似呈

线性增加,但功率过大,去除效果反而降低,这与张瑞等^[20]、黄晓鹏等^[16]的研究相同。这可能是过大的功率会在声源表面产生大量无用的气泡而形成屏障,也可能是过强功率会破坏蔬菜组织结构,使溶于水的农药进入细胞,反而使农药残留去除率降低。

农药会受超声波处理过程产生的·OH和·H自由基的攻击而被降解^[21-22]。刘伟森等^[23]的研究表明,延长处理时间不会使农残去除更彻底,可能会影响蔬菜表面细胞的渗透作用,导致农药在蔬菜的内吸和富集;黄晓鹏^[16]则认为,随时间的增加,去除率有较大幅度的提高,而经过一定处理时间后,去除率随处理时间的延长尽管有所增加,但变化不是很明显。随清洗时间的增加,自由基积累量越多,去除率有较大幅度的提高,去除率达最高后,随处理时间的延长去除率呈现轻微下降趋势。低温对超声波降解农药有利,超声降解速率随温度升高而降低,这同张瑞等^[20]的结论一致,也与王君等^[24]用超声波处理农药废水的结论一致。

参考文献:

- [1] 姜秀国,伏圣高. 急性有机磷中毒 403 例分析[J]. 中国医药指南, 2015(2): 40-41.
- [2] 易洪. 果蔬农药残留危害及预防控制措施[J]. 农技服务, 2013, 30(6): 583-584.
- [3] 何计国,甄润英. 食品卫生学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003: 68-74.
- [4] 蒋永生,傅梅,高宇,等. 超声波降解乐果的研究[J]. 渝州大学学报: 自然科学版, 2001(4): 13-16.
- [5] WEAVERS L K, MALMSTADT N, MICHAEL R H. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(7): 1280-1285.
- [6] 刘智,张晓舟,李顺鹏. 利用甲基对硫磷降解菌 DLL-E4 消除农产品表面农药污染的研究[J]. 应用生态, 2013, 14(10): 1770-1774.
- [7] 邱孝煊,张兆庆,王坤泉. 清水浸泡蔬菜对农药残留及营养成分含量的影响[J]. 福建农业科技, 2004(3): 17.
- [8] HADIDI E I. Study on the methods of removing pesticide residues on vegetables and fruits [J]. Pesticide, 2002, 21: 112-114.
- [9] 张爽,许月明,曹侃,等. 蔬菜中农残去除方法研究[J]. 安徽科技学院学报, 2008, 22(5): 6-9.
- [10] 季静. 蔬菜中残留农药去除方法及对小鼠相关酶活性的影响研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [11] 刘伟森. 蔬菜中有机磷农药残留检测方法及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [12] 赵彬斌,王丽. 超声波技术对水中有机污染物的降解[J]. 化学工程师, 2002(6): 21-22.
- [13] ROBINA F, LIN F K, SHAUKAT S F, et al. Sonochemical degradation of organophosphorus pesticide in dilute aqueous solutions [J]. Journal of environmental Sciences, 2003, 15(5): 710-714.
- [14] SANCHEZ C, ERICSSON M, CARLSSON H, et al. Determination of organophosphate esters in air samples by dynamic sonication-assisted solvent extraction coupled on-line with large volume injection gas chromatography utilizing a programmed-temperature vaporizer[J]. Journal of Chromatography, 2003 (1-2): 103-110.
- [15] 钟爱国. 功率超声波诱导降解水体中乙酰甲胺磷[J]. 水处理技术, 2001(1): 47-49.
- [16] 黄晓鹏. 超声波去除蔬菜农药残留及驱虫效果的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- [17] 何天宇,程璨,赵迪. 叶类蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留的超声波清洗条件优化[J]. 中国农学通报, 2016, 32 (26): 80-86.
- [18] 程璨,赵迪,何天宇,等. 超声波清洗对不同蔬菜中农药残留的去除效果探究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(2): 132-137.
- [19] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准蔬菜和水果中有机磷、有机氯、

配施有机肥对制种玉米产量及土壤理化性状的影响

付忠卫, 毛 涛

(张掖市耕地质量建设管理站, 甘肃 张掖 734000)

摘要: 以制种玉米“ty809”为指示品种, 在张掖市甘州区试验观察了玉米配方专用肥配施有机肥对制种玉米产量及玉米田土壤理化性状的影响。结果表明, 制种玉米田结合施玉米配方专用肥配施有机肥, 可有效改善土壤理化性状, 提高土壤有机质含量。以施商品有机肥 4 500 kg/hm²+玉米配方专用肥 1 200 kg/hm²处理的制种玉米折合产量最高, 为 16 631.8 kg/hm², 较对照处理施玉米配方专用肥 1 200 kg/hm²增产 5.98%。

关键词: 制种玉米; 有机肥; 玉米配方专用肥; 配施; 产量; 土壤理化性状

中图分类号: S147.2; S513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2019)07-0015-04

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2019.07.004](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2019.07.004)

张掖市位于甘肃省河西走廊中段, 属大陆性温带干旱气候区, 具有蒸发强烈、降水稀少、日照时间长、昼夜温差大等特点^[1-2]。张掖市是全国杂交玉米和优质商品粮生产基地之一, 全市农作物年播种面积 25.33 万 hm², 其中制种玉米播种面积为 6.00 万 hm²左右, 占总播种面积的 23.69%, 为农民增收的重要支柱产业^[3-4]。近年来, 为了缓解张掖市制种玉米田有机肥投入量少, 化肥大量施用, 导致土壤有机质含量低, 土壤板结问题^[5], 张掖市大力实施“祁连山黑河流域山水林田湖生态保护修复工程有机肥替代化

肥示范推广奖补项目”, 促使农户在农业生产上增施有机肥, 从而推进“化肥零增长”行动全面展开。我们于 2018 年试验研究了不同有机肥对制种玉米产量及玉米田土壤理化性状的影响, 现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试配方肥为“星硕绿洲”玉米配方专用肥(21-17-7), 由甘肃星硕生物科技有限公司生产并提供; 供试商品有机肥为“旺达绿禾”商品有机肥(有机质含量≥45%, N+P₂O₅+K₂O≥5%, pH 为 5.5~8.5), 由甘肃旺达绿禾

收稿日期: 2019-02-19

基金项目: “张掖市耕地质量提升与化肥减量增效技术集成研究与示范推广”项目; “张掖市(黑河流域)山水林田湖生态保护修复工程有机肥替代化肥示范推广奖补”项目。

作者简介: 付忠卫(1971—), 男, 甘肃宁县人, 农艺师, 主要从事土肥技术研究与推广工作。联系电话: (0)15009368593。Email: 906734912@qq.com。

拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定: NY/T 761.2-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[20] 张 瑞, 丁为民, 王鸣华, 等. 超声波气泡清洗对残留有机磷农药去除效果的试验[J]. 江苏农业科学, 2011(1): 354-356.

[21] DIETRICH KNORR, MARCO ZENKER, VOLKER HEINZ. Applications and potential of ultrasonics in food processing [J]. Trends in Food Science and Technology, 2004, 15 (5): 261-266.

[22] SCHRAMM J D, HUA I. Ultrasonic irradiation of dichlorvos: decomposition mechanism [J]. Water Research, 2001, 35(3): 665-674.

[23] 刘伟森, 朱 珍, 张兴茂, 等. 清洗方法对蔬菜中有机磷农药残留去除效果的研究[J]. 现代食品科技, 2010, 26(12): 1395-1398.

[24] 王 君, 潘志军, 张朝红, 等. 超声波处理农药废水的研究进展与应用前景[J]. 现代农药, 2005, 4(5): 22-25.

(本文责编: 郑立龙)