

过氧化氢降解有机磷农药的研究

Ⅲ. 去除残留农药的研究

方剑锋, 曾鑫年, 杜利香, 熊忠华, 于 飞

(华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642)

摘要:研究了过氧化氢降解田间农药,并对过氧化氢降解农药的室内生物活性进行测定.结果表明,经 H_2O_2 处理后田间农药残留量明显下降,经 10 mL/L H_2O_2 处理 1 d 后,甲胺磷和毒死蜱的残留量下降率分别为 10.57% 和 16.95%,处理 3 d 后残留量下降率分别为 39.62% 和 30.49%,而处理 7 d 后则为 45.21% 和 64.05%.室内生物测定表明, H_2O_2 溶液浸泡处理 60 min 内,对植物表面的甲胺磷、毒死蜱和久效磷的毒力有微弱降低作用.

关键词:过氧化氢; 农药去除; 生物测定

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2004)03-0058-03

Studies on the degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide

Ⅲ. Removal of residues on vegetables

FANG Jian-feng, ZENG Xin-nian, DU Li-xiang, XIONG Zhong-hua, YU Fei

(Lab of Insect Toxicology, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The efficiency of removal of pesticide residues on vegetables was evaluated by the toxicity bioassay. The results showed that treatment with H_2O_2 at concentration of 10 mL/L for 1 day, the residue of methamidophos and chlorpyrifos decreased 10.57% and 16.95%, and the degradation rates were 39.62% and 30.49% at 3 days after treatment, and 7 days later, the degradation rates were 45.21% and 64.05%. The toxicity bioassay of the pesticides on the surface of plant leaf against 3rd-instar larvae of *Spodoptera litura* showed that treatment with H_2O_2 for 60 min was able to decrease the toxicity of methamidophos, chlorpyrifos, monocrotophos to a certain extent.

Key words: hydrogen peroxide (H_2O_2); pesticides removal; bioassay

随着农药使用种类和数量的增加,以及农药的不科学使用,农药对环境和食品的污染日趋严重.有研究表明高残存农药与致癌、致畸变^[1],和诸如沮丧、应激性等神经性现象以及记忆、思维、思想交流等方面发生的问题有因果关系^[2].农药残留问题引起了全世界的关注.各国的科研工作者很早就从不同领域进行农药残留问题研究^[3].在农药污染治理上已取得相当的成绩,但现有的方法仍存在成本高、时间长、效率低等不足. H_2O_2 作为催化剂降解有机污染物方面得到较多的研究,它几乎可以用来处理各种有害废水,包括除毒、去味、脱色,尤其适用于

含硫化物、氰化物、酚类等的废水^[4].然而在利用 H_2O_2 降解有机农药方面鲜见报道.

笔者对 H_2O_2 降解有机磷农药进行了较系统的研究,发现 H_2O_2 对有机磷农药有显著的降解作用,并研究了光、初始 pH 值、氧气、 H_2O_2 初始浓度、农药初始浓度、 H_2O_2 处理时间等与农药降解的关系^[5].进一步研究发现有机磷农药的降解动力学符合零级反应动力学,而农药降解物的毒性测定表明 H_2O_2 对有机磷农药的降解属于降毒降解,降解液的毒性显著降低^[6].本文研究了利用 H_2O_2 降解田间农药的效果,及叶面农药的浸泡试验,为 H_2O_2 应用于农药降

收稿日期:2003-07-03

作者简介:方剑锋(1978-),男,硕士,现在广东省顺德市出入境检验检疫局工作. 通讯作者:曾鑫年(1960-),男,教授,博士.

解提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试药剂与试剂 同文献[5].

1.1.2 供试昆虫 斜纹夜蛾 *Spodoptera litura*, 从华南农业大学试验场大棚的芋头 *Colocasia esculenta* 叶上采集斜纹夜蛾卵块于保温的培养皿内, 孵化后, 用芋头叶饲喂, 3龄时挑整齐幼虫供试.

1.1.3 主要仪器 AB204-E 电子天秤, 荷兰 Mettler Toledo 公司制造; 旋转蒸发仪 (LABOROTA4001), 德国 Heidolph 公司制造; HP-6890 气相色谱仪及 NPD, 美国惠普公司制造; 25 μL 微量进样器, 美国 HAMILTON 公司制造; 万隆手提式喷雾器, 广东番禺市万隆五金制品厂制造; Potter 精确喷雾塔, 英国 Barksrd Manufacturing 公司制造.

1.2 试验方法

1.2.1 标准反应母液的配制 用电子天秤称取一定量的农药原药于 50 mL 容量瓶中, 用少许甲醇溶解并定容, 得 10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准母液, 低温保存备用.

1.2.2 农药的田间降解试验 取标准反应母液 10 mL, 用去离子水配成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的药液, 再向此药液中加入 H_2O_2 , 使 H_2O_2 有效体积分数为 3 mL/L, 调节 pH. 取所配药液 0.25 L 用手持喷雾器进行常规喷雾于面积为 4 m^2 、种植 45 d 的菜心上, 将药液均匀地喷布于叶片的正反面, 直至叶片上覆盖一层薄雾为止^[7]. 喷施后第 1、3、7 d 取菜心叶片进行残留农药提取, 重复 3 次, 供气相色谱分析. 各试验农药设相同浓度, 无 H_2O_2 的处理作对照. 计算农药残留量下降率.

农药残留量下降率 = $[(\text{对照农药残留量} - \text{处理农药残留量}) / \text{对照农药残留量}] \times 100\%$

1.2.3 蔬菜残留农药的提取净化 (1) 甲胺磷残留农药的提取^[8]: 称蔬菜试样 10 g 精确至 0.001 g, 用无水硫酸钠 (因蔬菜含水量不同而加入量不同, 约 50 ~ 80 g) 研磨呈干粉状, 倒入具塞锥形瓶中, 加入 0.2 ~ 0.4 g 活性炭 (根据蔬菜色素含量) 及 80 mL 丙酮, 振荡 0.5 h, 抽滤, 滤液浓缩定容至 5 mL, 供气相色谱分析.

(2) 毒死蜱残留农药的提取^[9]: 取 10 g 试样精确至 0.001 g 于具塞三角瓶中, 加入 10 mL 水和 20 mL 丙酮. 振荡 30 min, 抽滤, 取少量丙酮洗涤三角瓶及抽滤器, 合并于分液漏斗中. 向分液漏斗中加入 40 mL 凝结液 (5 g 氯化铵 + 10 mL 磷酸 + 100 mL 水, 用前稀释 5 倍) 和 1 g 助滤剂 (Celite 545), 轻摇后放置 5 min, 经 2 层滤纸的布氏漏斗抽滤, 并用少量凝结液洗涤分液漏斗和布氏漏斗. 将滤液转移至分液漏斗中, 加入 3 g 氯化钠, 依次用 50、50、30 mL 二氯甲烷

提取, 合并 3 次二氯甲烷提取液, 经无水硫酸钠漏斗过滤至浓缩瓶中, 35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴的旋转蒸发仪上浓缩至少量, 用氮气吹干. 取下浓缩瓶, 加入少量正己烷. 以少许棉花塞住 5 mL 医用注射器出口, 1 g 硅胶以正己烷湿法装柱, 敲实, 将浓缩中液体倒入, 再以少量正己烷 + 二氯甲烷 (9 + 1) 洗涤浓缩瓶, 倒入柱中, 依次以 4 mL 正己烷 + 丙酮 (7 + 3), 4 mL 乙酸乙酯, 8 mL 丙酮 + 乙酸乙酯 (1 + 1), 4 mL 丙酮 + 甲醇 (1 + 1) 洗柱, 汇集全部滤液经旋转蒸发仪 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩近干, 定容至 1 mL. 供气相色谱分析.

1.2.4 蔬菜叶面农药的浸洗试验 用 Potter 喷雾器将一定浓度 (各农药浓度见表 1) 的药液 1 mL 喷雾于芋头叶片 (2 cm \times 2 cm) 上, 沉降 1 min. 正反面各喷 1 次, 取出晾干. 用去离子水和 20 mL/L 的 H_2O_2 溶液分别浸泡处理 10、30、60 min 后取出晾干. 将叶片放入装有 10 头 3 龄斜纹夜蛾幼虫内垫有滤纸的 9 cm 培养皿中, 滴少量清水保湿, 每处理重复 3 次, 设清水和无浸泡处理对照. 检查 24 h 的试虫死亡情况, 并计算死亡率.

1.2.5 气相色谱法 毛细管柱: HP-5 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ; 进样口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$; 检测器: 260 $^{\circ}\text{C}$; 柱温: 100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min); 载气: 氢气 3 mL/min, 空气: 60 mL/min, 尾吹气: 2 mL/min; 柱流量: 5 mL/min; 进样量: 0.5 μL .

2 结果与分析

2.1 H_2O_2 降解田间农药的结果

选取甲胺磷、毒死蜱研究 H_2O_2 在田间降解农药的情况. 经气相色谱分析, 计算农药残留量下降率, 比较其与不加 H_2O_2 对照的差异性. 试验期间天气晴朗, 阳光充足, 温度 (25 \pm 3) $^{\circ}\text{C}$.

图 1a 可以看出, 加入 H_2O_2 处理的 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 甲胺磷田间残留量明显降低. 3 mL/L H_2O_2 处理 1 d 时, 甲胺磷的残留量为 2.62 μg , 比对照的农药残留量下降了 10.57%, 处理 3 d, 残留量为 1.54 μg , 较对照减少 39.62%, 处理 7 d 残留量只有 0.93 μg , 较对照减少 45.21%.

加入 3 mL/L H_2O_2 处理的 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 毒死蜱在田间菜叶上的残留要比没有加入 H_2O_2 的毒死蜱的残留少, 而且随时间变化, 差异越来越明显. 处理 1 d 的农药残留量为 0.84 μg , 较对照残留量减少 16.95%, 处理 3 d 后减少为 0.30 μg , 较对照下降 30.49%, 处理 7 d 后毒死蜱的残留量只剩余 0.12 μg , 其残留下降率为 64.05% (图 1b).

2.2 叶面农药的浸洗结果

选取甲胺磷 (300 $\mu\text{g}/\text{L}$)、毒死蜱 (100 $\mu\text{g}/\text{L}$) 和久效磷 (300 $\mu\text{g}/\text{L}$) 做蔬菜叶面农药的浸洗试验, 结果如

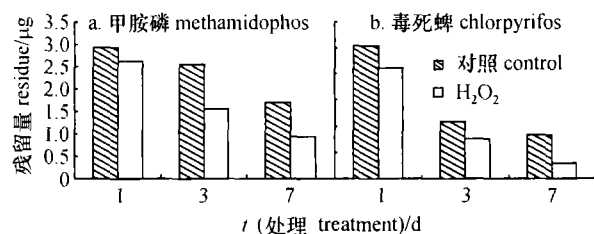


图1 过氧化氢处理菜心叶上农药的残留量

Fig. 1 The residue of pesticides on the vegetable leaves treated with H₂O₂

表1. 甲胺磷清水浸泡处理 10、30、60 min 的死亡率分别为 59.63%、56.44% 和 42.64%，而其 H₂O₂ 浸泡处理的 3 个时间的死亡率为 58.10%、52.22% 和 38.73%；毒死蜱的清水浸泡处理 3 个时间的死亡率分别为 63.33%、55.71% 和 50.00%，而其 H₂O₂ 浸泡处理对应时间的死亡率为 53.33%、50.95% 和 43.33%；久效磷清水浸泡处理 3 个时间的死亡率为 61.47%、56.84% 和 53.33%，而其 H₂O₂ 浸泡处理对应时间的死亡率为 60.00%、54.55% 和 50.56%。从死亡率结果来看，甲胺磷、毒死蜱和久效磷 H₂O₂ 浸泡处理对降低其残留毒力有微弱作用，但与清水浸泡处理间没有显著差异。

表1 叶面浸洗处理后对斜纹夜蛾的毒力¹⁾

Tab. 1 The pesticides' toxicity of different treatments on *Spodoptera litura* n = 3

处理	处理时 间(t)	死亡率 mortality/%		
		甲胺磷 methamidophos	毒死蜱 chlorpyrifos	久效磷 monocrotophos
H ₂ O ₂	60	38.73 ± 3.33c	43.33 ± 3.33b	50.56 ± 4.29 b
	30	52.22 ± 1.11b	50.95 ± 4.97ab	54.55 ± 2.94ab
	10	58.10 ± 4.23b	53.33 ± 6.67ab	60.00 ± 3.33ab
清水 water	60	42.64 ± 1.35c	50.00 ± 5.77ab	53.33 ± 2.43ab
	30	56.44 ± 1.34b	55.71 ± 2.97ab	56.84 ± 1.12ab
	10	59.63 ± 1.70b	63.33 ± 8.82a	61.47 ± 4.10ab
对照 control ²⁾		69.54 ± 1.76a	66.67 ± 3.33a	69.52 ± 2.53a

1) 同列数据后标有相同字母表示在 5% 水平差异不显著 (DMRT 法); 2) 对照是用喷药的叶碟晾干后直接处理试虫

3 讨论

对于田间施用的农药来说，气相色谱分析显示，H₂O₂ 在一定程度上促进叶面残留农药降解，而且随着时间的变化，越来越明显。这为其田间推广应用提供了依据。当然在方法上仍然需要改进，根据不同农药的理化性质特别是其持效期的长短和施用情况等，确定施用 H₂O₂ 的时间和用量。

从生测结果来看，H₂O₂ 浸泡处理植物叶面对降低其有机磷农药毒力的效果一般，与清水浸泡处理差异不显著。其原因可能是处理当中没有对叶片进

行搅动，试验叶子是芋头叶片，叶子表面有一层蜡质层，在叶面有大量气泡产生，水分很难达到叶片的表面，静置状态下，气泡不易逸出，附在叶面隔离了 H₂O₂ 与叶面农药的接触反应。而且，试验选用的试虫是从田间抓来的斜纹夜蛾幼虫，由于此虫在田间已经对很多农药产生极高的抗药性，生产上已经很难防治，可能会影响试验的结果，故用 H₂O₂ 浸泡处理后，农药的残留量降低与否还需要通过对叶面农药残留量的测定加以验证。

研究 H₂O₂ 光催化法催化降解农药是为了将这一方法应用到生产当中，以求得最大限度的降低环境农药残留量，从而减少农药对水体、空气等的影响，减少农林产品的残余毒性，提高食品安全。试验中进行的降解液残余毒性、田间农药催化降解等研究表明，在 H₂O₂ 光催化条件下反应，降解液的毒性基本去除，是一种降毒降解。而在太阳光下的田间试验也表明，H₂O₂ 加速了这些高毒农药的降解。尽管目前只是一个初步结果，但也表明利用 H₂O₂ 降解农药残留的应用是有前途的。

农药大部分残留在农作物或果蔬的表面，用 pH 9~11, 3 mL/L H₂O₂ 在作物收获前 1 周按 750 L/hm² 的量喷施，或家庭中采用浸泡的方式处理蔬菜和水果，能较好的降低残留农药，提高食品的安全性。目前，市售 30% H₂O₂ (分析纯) 为 20 元/L。在应用成本和效果方面有比较好的推广价值。

参考文献:

- [1] 王连生. 有机污染物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1991. 1-22.
- [2] 张悟民. 农药环境污染与人类疾病的关系 [J]. 环境保护, 1997, (6): 46.
- [3] 郭明, 陈红军, 李治龙. 我国农药残留研究现状及发展趋势 [J]. 塔里木农垦大学学报, 1998, 10(2): 57-61.
- [4] 周莺. 过氧化氢的生产及应用 [J]. 化学工业与工程技术, 1999, 20(3): 15-19.
- [5] 方剑锋, 曾鑫年, 熊忠华, 等. 过氧化氢降解有机磷农药的研究: I. 降解性能及影响因素 [J]. 华南农业大学学报 (自然科学版), 2004, 25(1): 44-47.
- [6] 方剑锋, 曾鑫年, 于飞, 等. 过氧化氢降解有机磷农药的研究: II. 降解动力学及降解液的毒性 [J]. 华南农业大学学报 (自然科学版), 2004, 25(2): 37-40.
- [7] 农业部农药检定所生测室. 农药田间药效试验准则 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1994. 5-8.
- [8] GB 14876-94, 食品中甲胺磷 (methamidophos) 和乙酰甲胺磷 (acephate) 农药残留量测定方法 [S].
- [9] GB/T 17331-1998, 食品中有机磷 (organophosphorus) 和氨基甲酸酯 (carbamate) 类农药多种残留的测定方法 [S].

【责任编辑 周志红】