

文章编号:1673-1689(2008)02-0040-04

双氧水对浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留的影响

田洪磊, 詹萍, 李开雄

(新疆石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000)

摘要: 双氧水对浓缩苹果汁中的甲胺磷残留农药有降解作用, 采用气相色谱法对浓缩苹果汁样品中的甲胺磷农药残留进行分析, 得出了双氧水对浓缩苹果汁的最佳处理条件: 双氧水添加体积分数为 8%, pH 值为 3, 氧化处理 8 min, 处理温度 35 °C。

关键词: 双氧水; 甲胺磷; 浓缩果汁

中图分类号: S 481.8

文献标识码: A

Studies on the Residue of Methamidophos in Concentrated Apple Juice by Hydrogen Peroxide

TIAN Hong-lei, ZHAN Ping, LI Kai-xiong

(College of Food Science, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: Hydrogen peroxide could degrade the residue of methamidophos in concentrated apple juice. The residue of methamidophos in concentrated apple juice was analyzed by gas chromatography. The optimum condition for the degradation was obtained: 8% for the hydrogen peroxide concentration, 3 for pH value, 5 min for the processing period and 50 °C for the processing temperature.

Key words: hydrogen peroxide; methamidophos; concentrated apple juice

我国浓缩果汁生产中, 生产浓缩果汁的原料往往是生长和收获期间的残次落果, 是从分散的果农手中收集起来的, 因而对果园中使用农药的种类及农药的使用剂量和使用次数无法做到有效的管理和控制, 其中浓缩果汁中甲胺磷农药残留最为严重^[1], 喷洒在苹果表面上的 62% 的甲胺磷都被吸入果肉中。因而, 浓缩果汁中甲胺磷农药残留超标的现象存在一定的必然性。目前苹果及其果汁中的甲胺磷农药残留遇到了日本、美国、欧盟等国家和地区设置的“技术壁垒”阻挡, 成为制约浓缩苹果汁

产业发展的首要问题^[2]。要解决这一问题, 首先应该对甲胺磷农药在果汁中的降解动态进行研究, 目前该研究领域的成果尚未见报道。作者主要研究了双氧水对浓缩苹果汁中甲胺磷残留量的影响, 为实际生产提供了较为准确的参考数据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

浓缩苹果汁: 陕西海升鲜果汁有限公司提供。

收稿日期: 2007-03-26.

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划资助项目(2001BA804A28).

作者简介: 田洪磊(1979-), 男, 山东日照人, 讲师, 工学硕士, 主要从事食品质量安全控制的研究。

Email: tianhonglei@stu. snnu. edu. cn

1.2 主要仪器及试剂

超声波清洗器:ZD-2型,上海第三分析仪器厂生产;旋转蒸发器:78-1型,上海玻璃仪器厂生产;气相色谱仪:日本岛津GC-17A,带火焰光度检测器,磷滤光片;循环水真空泵:上海医疗仪器厂产品;乙酸乙酯:分析纯;无水硫酸钠:分析纯,在650℃下烘4h后冷却,研磨至粉状,置于干燥器中备用;甲胺磷标准品:中国科学院动物所提供。

1.3 浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量的测定方法

1.3.1 样品前处理方法 称取浓缩苹果汁10g,加无水硫酸钠50g,搅拌均匀呈分散状,然后分3次用乙酸乙酯对样品进行提取,乙酸乙酯的用量分别为:50mL,40mL,30mL。使用超声波提取器各提取10min,提取液通过无水硫酸钠柱收集于心形瓶中,最后用少量乙酸乙酯淋洗于无水硫酸钠柱,淋洗液与提取液合并,以后操作步骤同上^[3-4]。

1.3.2 色谱分析条件 色谱柱:SPB-608(30m×0.32mm×0.10μm);进样口温度:210℃;检测器:280℃;柱升温程序:初始80℃保持1min,20℃/min升至170℃保持2min,5℃/min升至250℃;载气:高纯N₂(质量分数>99.99%);进样方式:不分流1μL进样^[5-6]。

1.3.3 测定方法原理 样品中的甲胺磷类农药经有机溶剂提取,并经液液分配、微型柱净化等步骤除去干扰物质,采用气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)法检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法峰面积或峰高定量。

1.3.4 标准曲线绘制 准确量取甲胺磷农药标准储备液,用丙酮配制成质量浓度为20μg/mL的农药标准液。再用丙酮稀释混合标准溶液,使其质量浓度分别为:0.01μg/mL、0.05μg/mL、0.1μg/mL、0.5μg/mL、1.0μg/mL、2.0μg/mL,各取2μL,用GC-NPD测定,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,做出标准曲线,见图1。

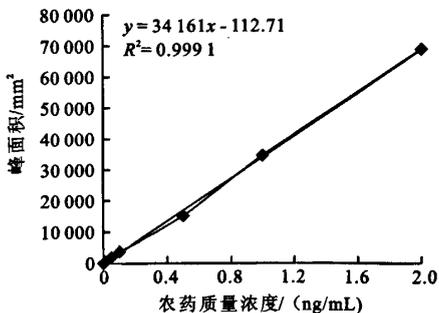


图1 甲胺磷农药标准曲线

Fig. 1 Standard curve of the methamidophos

2 结果与分析

2.1 双氧水对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药的影响分析

2.1.1 不同双氧水添加量对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药的影响 分别向浓缩苹果汁中添加2%,4%,6%,8%,10%双氧水(添加量为体积分数),在40℃下处理10min后,分别测定不同双氧水处理条件下浓缩果汁中甲胺磷残留农药量。见图2。

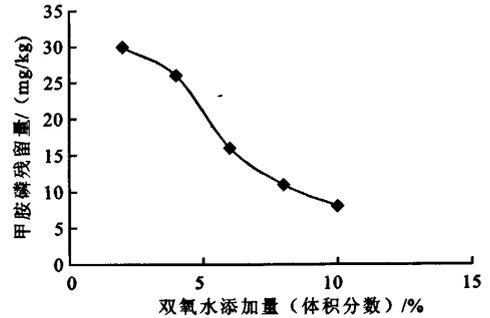


图2 不同双氧水添加量(体积分数)对甲胺磷降解速率的影响

Fig. 2 Effect of the hydrogen peroxide on the methamidophos residue

由图2可以看出,浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量随双氧水添加量的增加而减少。这表明:双氧水对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药的降解速度随双氧水用量的增加而加快,但同时也会对浓缩苹果汁也产生消极影响,如苹果汁中维生素氧化破坏。综合两方面,在达到降解浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药的前提下,双氧水在浓缩苹果汁中的添加量应愈少愈好。

2.1.2 双氧水在不同温度下对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药的影响 浓缩苹果汁中添加10%的双氧水后,分别在室温23、30、35、40、45、50℃下处理10min,测定浓缩苹果汁中甲胺磷残留量,测定结果见图3。

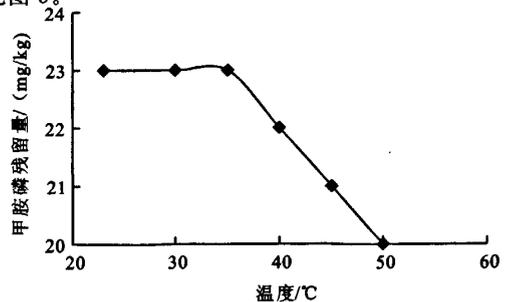


图3 温度对甲胺磷残留量的影响

Fig. 3 Effect of the temperature on the methamidophos residue

由图 3 可以看出,在 23~35 °C 不同处理温度下,浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量没有明显变化。这表明:在温度低于 35 °C 时,温度的变化对双氧水甲胺磷的氧化作用的影响不明显,因此在使用双氧水降解苹果汁中的甲胺磷时,温度因素可以不考虑。

2.1.3 双氧水在不同 pH 值下对浓缩果汁中甲胺磷残留的影响 用 1 mol/L 的 HCl 溶液或质量分数 4% 的 NaOH 溶液调整浓缩苹果汁的 pH 值,使浓缩苹果汁的 pH 值分别为 3、4、5、7、9、11,然后分别添加 10% 双氧水,再在 40 °C 下加热 10 min,测定各处理样品中甲胺磷农药的残留量。测定结果见图 4。

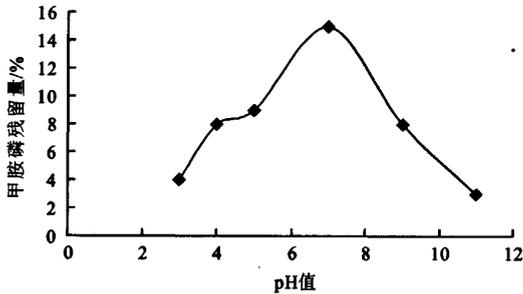


图 4 不同 pH 对甲胺磷残留量的影响

Fig. 4 Effect of the pH on the methamidophos residue

由图 4 看出,在 pH 值为 7 的浓缩苹果汁中,甲胺磷农药残留量最高,随 pH 值减少或增加,甲胺磷含量都随之减少,且浓缩苹果汁中甲胺磷含量在高 pH 值的环境中减少幅度略高于低 pH 值环境中的减少幅度。这一结果表明:在酸性或碱性环境中,双氧水对浓缩果汁中甲胺磷残留量的降解效果较好,降解的幅度随环境中酸度或碱度的增高而增大;双氧水在碱性环境中对甲胺磷残留农药的降解效果优于在酸性环境中的降解效果。

2.1.4 双氧水在不同处理时间条件下对浓缩苹果汁中甲胺磷残留的影响 浓缩苹果汁中添加 10% 双氧水后,分别在 40 °C 下处理 2、4、6、8、10 min,测定浓缩果汁中甲胺磷残留量,测定结果见图 5。可以看出,不同处理时间下,浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量变化明显。尤其是处理时间在 4~8 min 尤为明显,8 min 后降解率逐渐趋于平稳。

2.2 双氧水氧化处理最佳条件的确定

2.2.1 通过三因素三水平正交试验 测定结果见表 1。

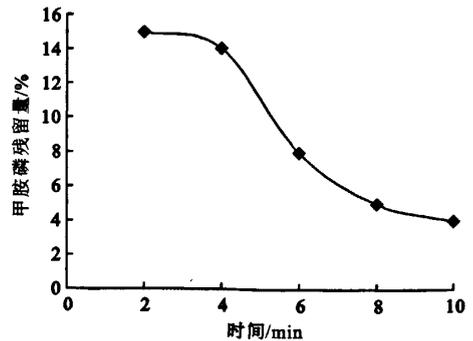


图 5 不同处理时间对甲胺磷残留量的影响

Fig. 5 Effect of the time on the methamidophos residue

表 1 双氧水氧化处理最佳条件选择

Tab. 1 The selection of the optimum hydrogen peroxide treatment condition

| 试验号 | 因素 | | | 空列 | 甲胺磷残留量/(mg/kg) |
|-------|--------------|-------|----------|-----|----------------|
| | 双氧水添加量(体积分数) | pH 值 | 时间 | | |
| 1 | 1(4%) | 1(3) | 1(4 min) | 1 | 10 |
| 2 | 1(4%) | 2(7) | 2(6 min) | 2 | 9 |
| 3 | 1(4%) | 3(11) | 3(8 min) | 3 | 6 |
| 4 | 2(6%) | 1(3) | 3(8 min) | 2 | 4 |
| 5 | 2(6%) | 2(7) | 1(4 min) | 3 | 4 |
| 6 | 2(6%) | 3(11) | 2(6 min) | 1 | 未检出 |
| 7 | 3(8%) | 1(3) | 2(6 min) | 3 | 1 |
| 8 | 3(8%) | 2(7) | 3(8 min) | 1 | 1 |
| 9 | 3(8%) | 3(11) | 1(4 min) | 2 | 未检出 |
| K_1 | 25 | 15 | 14 | 11 | |
| K_2 | 8 | 14 | 10 | 13 | |
| K_3 | 2 | 6 | 11 | 11 | |
| k_1 | 8.3 | 5.0 | 4.7 | 3.7 | |
| k_2 | 2.7 | 4.7 | 3.3 | 4.7 | |
| k_3 | 0.7 | 2.0 | 3.7 | 3.7 | |
| R | 7.6 | 3.0 | 1.4 | 0.6 | |

由表 1 可以看出,样品 6 和样品 9 处理后,浓缩苹果汁中检出甲胺磷农药残留达到理想效果。样品 7 和样品 8 处理后,浓缩苹果汁中的甲胺磷农药残留极低,认为这一效果也较好。根据双氧水添加量最小的原则,样品 6 的处理是理想的,但这是有条件的,即需在碱性条件下,对浓缩苹果汁来说,它只会提供酸性条件,因此对浓缩苹果汁来说,最好

的处理方法是样品 7 的处理方法。各因素主次顺序为:双氧水添加量,pH 值,氧化处理时间。

2.2.2 对结果进行方差分析 分析结果见表 2。

表 2 双氧水氧化处理正交试验方差分析

Tab. 2 The result of analysis of variance on the treatment hydrogen peroxide

| 方差来源 | 偏差平均和 | 自由度 | 方差 | F | F _{0.01} | 显著性 |
|--------|-------|-----|-------|-------|-------------------|-----|
| 双氧水添加量 | 94.9 | 2 | 47.45 | 105.4 | 18.0 | ** |
| pH 值 | 16.2 | 2 | 8.10 | 18.0 | 18.0 | ** |
| 时间 | 2.9 | 2 | 1.45 | 3.2 | | |
| 试验误差 | 0.9 | 2 | 0.45 | | | |
| 总和 | 114.9 | 8 | | | | |

由表 2 可以看出,双氧水添加量及 pH 值对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药降解速度的影响极显

著;双氧水的氧化时间对浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留降解不显著。

从而得出结论:双氧水添加量是影响浓缩果汁中甲胺磷残留农药氧化降解的主要因素,pH 值是次要因素,作用时间是次要因素。若处理浓缩苹果汁,双氧水氧化处理最佳条件:双氧水添加量 8%,氧化处理时间为 6 min。

3 结 语

浓缩苹果汁中的甲胺磷残留农药在双氧水的作用下会氧化降解,氧化降解的程度受环境、酸碱度及双氧水添加量的影响,氧化时间对甲胺磷残留农药影响较小。甲胺磷农药的氧化降解程度与环境温度关系不大,氧化处理苹果汁的最佳条件是:添加 8%双氧水,处理 6 min,pH 值为 3。

参考文献(References):

- [1] 朱鲁生,高兴文. 甲氧菊酯在苹果中残留的研究[J]. 山东农业大学学报,1995,26(4):205-210.
ZHU Lu-sheng,GAO Xing-wen. Study on the residues of fenpropathrin in apple[J]. *Journal of Shandong Agricultural University*, 1995,26(4):205-210. (in Chinese)
- [2] 胡小松. 我国果品加工业的现状与发展[J]. 食品与机械, 1998(1):4-5.
HU Xiao-song. Status and development of China's fruit process industry[J]. *Food and Machinery*, 1998(1):4-5. (in Chinese)
- [3] 孙传经. 气相色谱分析原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [4] 李立平,郑宇. 高压液相色谱测定水果中单甲脒农药的残留[J]. 食品科学, 1998,19(5):48-50.
LI Li-ping,ZHENG Yu. HPLC determination of monoamitraz pesticide residue in fruits[J]. *Food Science*,1998,19(5):48-50. (in Chinese)
- [5] Eurr-Sun Hwang, Jerry N Cash, Matthew J Zabik. 臭氧和过氧化氢对溶液中甲胺磷和锰乃浦农药残留降解的研究[J]. 农业与食品化学,2001,(49):5689-5694.
Eurr-Sun Hwang, Jerry N Cash, Matthew J Zabik. Ozone and hydrogen peroxyacetic acid treatment to reduce or remove EBDGs and ETU residues in a solution[J]. *J Agric Food Chem*,2001(49):5689-5694. (in Chinese)
- [6] 刘高强,王林祥. 毛细管气相色谱法测定药用真菌生物转化液中微量斑蝥素的含量[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(5):88-90.
LIU Gao-qiang,WANG Lin-xiang. Method for determination of cantharidin from Ffrment liquid of medicinal fungi using capillary gas chromatography[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*,2006, 25 (5):88-90. (in Chinese)

(责任编辑:杨萌,秦和平)