

乌云达来, 郝建雄, 刘海杰. 酸性电解水对苹果表面毒死蜱降解效果及降解途径分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(17): 85–93. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020129

WUYUN Dalai, HAO Jianxiong, LIU Haijie. Study of the Removal Chlorpyrifos in Apples and the Degradation Pathway[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(17): 85–93. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020129

· 研究与探讨 ·

酸性电解水对苹果表面毒死蜱降解效果及降解途径分析

乌云达来¹, 郝建雄², 刘海杰³

(1. 呼和浩特民族学院化学与环境学院, 内蒙古呼和浩特 010051;

2. 河北科技大学食品与生物学院, 河北石家庄 050018;

3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要:目的: 通过研究不同条件下的酸性电解水对苹果表面毒死蜱的降解效果以及分析毒死蜱的降解途径, 为苹果生产加工行业提供理论支持。方法: 使用毒死蜱模拟污染苹果表面, 在不同有效氯浓度 (10、50、100 mg/L) 和 pH (pH 为 2.80 和 5.80) 的酸性电解水条件下, 采取浸泡处理或振荡清洗苹果的清洗方法, 用气相色谱和气质联用方法测定毒死蜱残留和降解产物。结果: 通过强酸性电解水降解苹果表面的毒死蜱实验, 发现其降解效率与反应时间、有效氯浓度有直接关系, 随着反应时间的延长或有效氯浓度的增加, 降解效率也增加。当有效氯浓度达到 50 mg/L 时, 浸泡 15 min 会降解 55% 以上的毒死蜱残留, 并且与对照组自来水浸泡有极显著差异 ($P < 0.01$)。当有效氯浓度为 100 mg/L 时对毒死蜱的降解率超过了 70%。在相同条件下强酸性电解水与微酸性电解水在降解毒死蜱的效果上无显著差异 ($P > 0.05$), 并且浸泡处理和振荡处理对实验结果没有显著影响 ($P > 0.05$)。酸性电解水处理对苹果主要品质指标没有显著影响 ($P > 0.05$)。经 GC-MS 分析, 毒死蜱被强酸性电解水降解后, 在降解产物中发现毒死蜱氧化物 (CPO) 和 3, 5, 6-三氯吡啶-2-醇 (TCP)。其可能的降解途径为毒死蜱 → CPO → TCP → 小分子有机物 → 无机物。结论: 该研究结果对苹果加工产业在消除农药残留方面提供一种新方法。

关键词:酸性电解水, 毒死蜱, 苹果, 降解, 降解途径, GC-MS

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2021)17-0085-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020129



本文网刊:

Study of the Removal Chlorpyrifos in Apples and the Degradation Pathway

WUYUN Dalai¹, HAO Jianxiong², LIU Haijie³

(1. Department of Chemistry and Environmental, Hohhot Minzu College, Hohhot 010051, China;

2. College of Food Science and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Objective: Through experiments and analysis of the degradation effect of chlorpyrifos on the surface of apples by acidic electrolyzed oxidizing water (EOW) under different conditions, a degradation pathway of chlorpyrifos was proposed to provide theoretical support for apple producing and processing industries. Methods: The specific experimental method used in this research was to use chlorpyrifos to simulate the pollution of the surface of apples at first, then to degrade the chlorpyrifos by soaking and shaking the apples in EOW with different ACC (10, 50, 100 mg/L) and pH (2.80, 5.80). The experiment used gas chromatography and GC-MS to analyze the residual amount of chlorpyrifos and degradation pathway. Results: The experimental results showed that the degradation efficiency of chlorpyrifos on the surface of apples was directly related to the reaction time and the concentration of available chlorine (ACC) when it was treated by strong acid

收稿日期: 2021-02-20

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目自然科学重点 (NJZZ21054); 内蒙古农牧业创新基金项目 (2020CXJJN13)。

作者简介: 乌云达来 (1969-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品科学, E-mail: oyundalai@sina.com。

electrolyzed oxidizing water (AcEW). As reaction time increased or the ACC increased, the degradation efficiency also increased. When the available chlorine concentration reached 50 mg/L with the immersion time reached 15 min, the degradation rate of chlorpyrifos reached more than 55%, which significantly differed with the control group in which apple was immersed in tap water ($P < 0.01$). When the ACC was 100 mg/L, the degradation rate of chlorpyrifos exceeds 70%. Under same conditions, there was no significant difference between the AcEW and the slightly acidic electrolyzed water (SAEW) in the degradation effect of chlorpyrifos ($P > 0.05$), and there was no significant difference between the immersion treatment and shaking treatment as it showed in experimental results ($P > 0.05$). The surface treated with EOW had no effect on the main quality indicators of the apple itself ($P > 0.05$). According to GC-MS analysis, the degradation products produced by the degradation of chlorpyrifos by AcEW included chlorpyrifos oxide (CPO) and 3, 5, 6-trichloropyridin-2-ol (TCP). The possible degradation pathway, as we propose, is chlorpyrifos \rightarrow CPO \rightarrow TCP \rightarrow small molecule organic matter \rightarrow inorganic matter. Conclusion: This results may provide a new method for the apple processing industries in eliminating pesticide residues.

Key words: electrolyzed oxidizing water; chlorpyrifos; apples; degradation; degradation pathway; GS-MS

苹果是世界四大水果之一,中国已成为世界最大的苹果生产国和消费国,也是苹果产品出口大国。2019年中国苹果园面积为197.81万公顷,苹果产量达到4242.54万吨^[1]。为了保证产量和质量,不可避免地会使用大量的农药来控制病虫害,这往往会诱发苹果中的农药残留,从而增加对人类健康的潜在危害。

毒死蜱(Chlorpyrifos, CP)是一种硫代磷酸酯类广谱性杀虫剂^[2],具有触杀和胃毒的作用^[3],是果树生产上少数允许使用的有机磷农药之一^[4],广泛应用于苹果种植过程中^[5]。尽管毒死蜱在农业上对控制虫害有利,但在食品和环境暴露毒死蜱残留物仍引起健康问题。越来越多的证据表明毒死蜱和其他有机磷对儿童具有神经毒性^[6-8]。例如,Bouchard等^[6]进行了一项7岁儿童出生队列研究($n=329$),报告称与对照组相比接触高水平毒死蜱的儿童智商较低。在国内外,经常在苹果或其它果蔬中发生毒死蜱检出和超标问题^[9-10]。因此,探索有效、可行、低成本的降解果蔬中农药残留方法成为实际生产中亟待解决的问题。

大多数蔬菜和水果在收获后通常用清水冲洗,以去除表面的污垢,在食用前通常要再洗一遍。清洗是大多数加工方法中的第一步,也是去除蔬菜和水果中农药残留研究最多的一步。近几年,酸性电解水(Electrolyzed oxidizing water, EOW)作为一种新型消毒剂已广泛应用于农业、牙科、医疗以及食品工业上^[11]。EOW一般分为强酸性电解水(Strong acidic electrolyzed water, AcEW, $\text{pH} < 3.0$)和微酸性电解水(Slightly acidic electrolyzed water, SAEW, pH 为5.0~6.5)。EOW因容易制备、生产成本低、对人体和环境无害等优点^[12],在消除降解果蔬农药残留领域,具有广阔的应用前景。尽管大量的研究结果证实了EOW具有降解农药的效果^[13-14],但对苹果中毒死蜱的降解实验及降解产物分析未见报道。因此,本文使用EOW清洗处理苹果,研究了毒死蜱的降解效果及对其品质的影响,并分析了毒死蜱的降解产物和途

径,为苹果加工产业提供消除农药残留的新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红富士(*Malus pumila* Mill)苹果 摘自北京市海淀区聂各庄果园,挑选新鲜饱满,成熟度和大小均匀,无病虫害,无机械损伤的苹果作为实验材料;毒死蜱 40%,惠州市中讯化工有限公司;毒死蜱标准品 1.0 mg/mL,中国计量科学研究院;乙腈、甲醇、二氯甲烷、丙酮 分析纯,DIKMA公司。

CE-7001强酸性电解水发生装置 广州赛爱环境保护技术开发有限公司;微酸性电解水装置 实验室自制设备;GC/MS-QP2010气质联用色谱仪 日本岛津公司;CNWBOND HC-C₁₈固相萃取柱(500 mg/3 mL)德国CNW科技公司;HP-5MSUI色色谱柱 美国惠普公司;Agilent 6890N气相色谱仪 美国安捷伦科技有限公司;Thermo Orion 5 star型pH/电导率/ORP综合测试仪 美国Thermo公司;RE-52AA旋转蒸发器 上海振捷实验设备有限公司;PAL-1糖度计 日本Atago公司;794 Basic Titrimo酸碱电位滴定仪 瑞士Metrohm公司。

1.2 实验方法

1.2.1 EOW的制备 EOW的制备方法参照乌云达来等^[13]的方法,稍作改进。在不同发生条件下从电解水发生器产生的强酸性电解水(AcEW)和微酸性电解水(SAEW),使用稀HCl调节pH达到所需pH,通过蒸馏水稀释方法获得实验所需的有效氯浓度(Available Chlorine Concentration, ACC)。EOW的理化指标如表1所示。

1.2.2 苹果样品前处理 实验前将苹果浸泡在浓度

表1 不同EOW的理化指标

Table 1 Physical and chemical indicators of different EOW

EOW	ACC(mg/L)	pH
AcEW	10	2.80
	50	2.80
	100	2.80
SAEW	50	5.80
	100	5.80

为 100 mg/L 的毒死蜥溶液中,充分浸泡 2 h,捞出后在 25 ℃ 的室温下晾干后备用。每次实验(重复)使用 4 个苹果,每颗苹果约 90 g。

1.2.3 EOW 降解苹果表面毒死蜥残留的研究

1.2.3.1 不同 ACC 的 AcEW 对苹果表面毒死蜥的降解效果影响 为了研究不同 ACC 的 AcEW 对苹果表面毒死蜥的降解效果的影响,设计了 pH 相同(pH 2.80),而 ACC 不同的 AcEW 及自来水进行了浸泡实验。将 3.0 L AcEW 倒入体积为 6 L 的塑料圆桶内,放入 4 只苹果,用不锈钢网压住苹果,保证苹果完全浸入水里;在室温环境(23±1)℃ 下静置浸泡处理 15 min。处理结束后取出苹果,切碎,匀浆,保存在-40 ℃,然后提取、净化、GC 测定其农药含量。实验分五个处理,每个处理设 3 个重复:无浸泡处理;自来水处理;AcEW 处理:ACC 10 mg/L;AcEW 处理:ACC 50 mg/L;AcEW 处理:ACC 100 mg/L。降解效果以农药残留率(%)或农药降解率(%)表示。

1.2.3.2 AcEW 的处理时间对苹果表面毒死蜥的降解效果影响 选择 ACC 为 50 mg/L、pH 为 2.80 的 AcEW,取 3.0 L 倒入 6 L 塑料圆桶内,放入 4 只苹果,用不锈钢网压住,从而保证苹果完全浸入水里,然后在(23±1)℃ 下静置浸泡指定反应时间。实验分五个处理:无浸泡处理;AcEW 浸泡 5 min;AcEW 浸泡 10 min;AcEW 浸泡 15 min;AcEW 浸泡 30 min。处理结束后取出苹果,切碎,匀浆,保存在-40 ℃,然后提取、净化、经 GC 测定其农药含量。

1.2.3.3 不同的清洗方法对 AcEW 降解苹果表面毒死蜥的影响 为了研究不同的清洗方法对 AcEW 降解毒死蜥效果的影响,本实验设计了不同的两种清洗方法,即静置浸泡和振荡处理。每个处理方法随机取出 4 只苹果,放入含有 2.0 L AcEW(ACC 50 mg/L, pH 2.80)的体积为 3 L 的塑料盒内,盖上盖,密封。实验分两个处理,每个处理重复三次:AcEW 静置浸泡 15 min;AcEW 振荡处理(120 r/min, 15 min)。处理结束后取出苹果,切碎,匀浆,保存在-40 ℃,然后提取、净化、经 GC 测定其农药含量。

1.2.3.4 AcEW 和 SAEW 的毒死蜥降解效果比较 为了比较 AcEW 和 SAEW 对毒死蜥的降解效果,实验设计了 ACC 为 50 mg/L 的 AcEW(pH 2.80)和 SAEW(pH 5.80)进行浸泡处理苹果。实验取不同的 EOW 3.0 L 倒入 10 L 塑料圆桶内,放入 4 只苹果,用不锈钢网压住苹果,然后在(23±1)℃ 下静置浸泡 15 min。实验分 2 个处理,重复 3 次:AcEW 浸泡 15 min;SAEW 浸泡 15 min。处理结束后取出苹果,切碎,匀浆,保存在-40 ℃,然后提取、净化、经 GC 测定其农药含量。

1.2.4 EOW 处理对苹果品质变化的影响 取实验用水 3.0 L 倒入 6 L 塑料圆桶内,放入苹果,用不锈钢网压住苹果,目的是保证苹果完全浸入水里,然后在

(23±1)℃ 下静置浸泡指定反应时间。实验分六个处理:无浸泡处理;自来水处理 15 min;ACC 为 50 mg/L 的 AcEW(pH 2.80)浸泡 15 min;ACC 为 50 mg/L 的 SAEW(pH 5.80)浸泡 15 min;ACC 为 100 mg/L 的 AcEW(pH 2.80)浸泡 15 min;ACC 为 100 mg/L 的 AcEW(pH 5.80)浸泡 30 min。处理结束后取出苹果,分别测定其 Vc、总酚、花青素、可溶性固形物以及可滴定酸含量。

1.2.5 AcEW 降解毒死蜥产物分析 取 5.0 mL AcEW(pH 2.80、ACC 10 mg/L),加入 100 μL 毒死蜥(100.0 mg/L),使溶液中的最终农药达到约 2.0 mg/L,在漩涡振荡器中漩涡振荡 5 s,静置至指定反应时间(1 min 和 10 min),然后立即加入 0.5 mmol/L 的硫代硫酸钠 100 μL,振荡 30 s,终止其降解反应。降解实验结束后经固相萃取提取、净化,通过 GC-MS 分析降解产物。

1.2.6 从苹果中提取与检测毒死蜥 参考农业标准 NY/T 761-2008,并略作改进。将样品切碎,匀浆 2 min。准确称取 20.0 g 样本匀浆置于 200 mL 具塞三角瓶中,加 50.0 mL 乙腈进入样品中,震荡提取 20 min。过滤,将滤液收集到装有 7.0 g NaCl 的 100 mL 具塞量瓶中,盖上塞子剧烈振荡 1 min,室温下静置 10 min,是乙腈和水相分层。吸取 10.0 mL 乙腈相溶液,40 ℃ 下浓缩至近干,用 1.00 mL 丙酮定容,用 GC-FPD 检测。

气相色谱检测条件为:色谱柱 30 m×0.32 mm×0.25 μm,柱温 100 ℃,进样口温度 250 ℃,FPD 检测器温度:250 ℃;升温程序:100 ℃ 初温保持 1 min,以 20.0 ℃/min 的速度升至 180 ℃,保持 1 min,再以 10.0 ℃/min 的速度升至 230 ℃,然后以 20.0 ℃/min 的速度升至 250 ℃;气流条件:载气(N₂)流速:1.5 mL/min;氢气(H₂)流速:80 mL/min;助燃气(Air)流速:120 mL/min;进氧量:1 μL;进样方式:不分流进样。定量方式:峰面积法。

对毒死蜥残留率及降解率的计算方法:

$$\text{残留率(\%)} = \frac{\text{反应结束后的浓度}C_t}{\text{初始浓度}C_0} \times 100$$

$$\text{降解率(\%)} = 100\% - \text{残留率}$$

1.2.7 浸泡处理液中毒死蜥的提取与检测 在毒死蜥的降解产物分析实验中,苹果浸泡液中毒死蜥的提取和净化采取固相萃取方法。参照 NY/T 761-2008 以及 Yao 等^[15]的方法,并略作改进。CNWBOND HC-C₁₈ 固相萃取柱(500 mg/3mL),依次用 5.0 mL 乙腈、5.0 mL 甲醇和 10.0 mL 水预处理,将样品用 0.1 mol/L HCl 调节 pH 到 2.0,取样品溶液过固相萃取柱,过完柱后真空干燥柱 30 min,用 5 mL 的甲醇洗脱 2 次,收集洗脱液。洗脱液减压浓缩,用二氯甲烷定容至 1.0 mL 作为供试品溶液。

气相色谱检测条件为:色谱柱 HP-5MSUI(长度

30 m, 直径 0.25 mm, 壁厚 0.25 μm); 载气: 高纯氦气 (99.999%); 柱流量: 1.5 mL/min, 采用恒压控制模式; 进样量: 1.0 μL , 进样方式: 不分流进样; 进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱升温程序: 35 $^{\circ}\text{C}$ 初温保持 1 min, 8.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 190 $^{\circ}\text{C}$, 再 2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度到 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1.63 min。质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 单四级杆质量分析器, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测方式: 全扫描, 扫描质量范围 40~400 m/z。

1.2.8 指标测定 AcEW 样品的 pH 和氧化还原电位(oxidation reduction potential, ORP)采用 Thermo Orion 5 star 型 pH/电导率/ORP 综合测试仪(Thermo 公司)进行测定; ACC 采用碘量法进行测定^[16]; 果实蔬菜维生素 C 含量测定采用 2,6-二氯酚靛酚滴定法^[17]; 总酚(TPC)含量的测定采用福林-肖卡法^[18]; 花青素含量的测定采用示差法^[19]; 苹果可溶性固形物含量采用糖度计(PAL-1, Atago, Japan)测定; 可滴定酸含量采用酸碱电位滴定仪测定。

1.3 数据处理

数据处理采用 SPSS 16.0 软件(Statistical Product and Service Solutions, SPSS)。每组实验重复三次, 结果以平均值 \pm 标准差表示。处理间差异采用邓肯氏(Duncan's test)多重比较, 显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 EOW 对苹果表面毒死蜍消除效果

2.1.1 不同 ACC 的 AcEW 对毒死蜍的降解效果影响 设计了不同 ACC 的 AcEW 浸泡苹果 15 min。图 1 表示不同的处理方法对毒死蜍的降解效果的影响。未清洗处理组(无处理组)的苹果经检测含有 968 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 毒死蜍; 经自来水浸泡 15 min 后降解了 17.2% 的毒死蜍(残留率为 82.85%); AcEW 处理组中随着 ACC 的增加, 毒死蜍的降解效果也显著提高, ACC 10 mg/L 时降解了 27.1%(残留率为 72.9%),

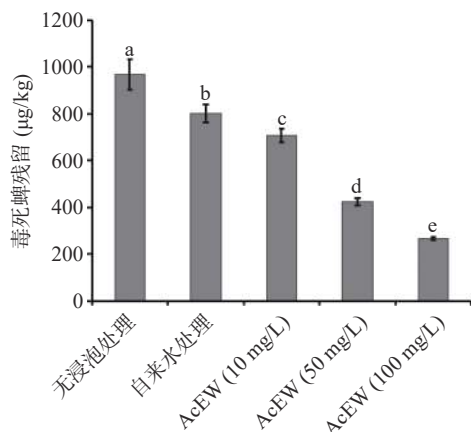


图 1 ACC 对苹果表面毒死蜍的降解效果
Fig.1 Effects of ACC on the degradation of chlorpyrifos on apples surface

注: 不同字母表示差异显著($P < 0.05$); 图 2~3 同。

ACC 50 mg/L 时降解了 56.4%(残留率为 43.6%), ACC 为 100 mg/L 时降解了 72.3%(残留率为 27.7%)。方差分析表明, 各处理组之间有显著性差异($P < 0.05$)。苹果表面的毒死蜍残留量随着 AcEW 的有效氯浓度的增加而降低, 当 ACC 为 50 mg/L 时毒死蜍的降解效果可达极显著水平($P < 0.01$)。

2.1.2 AcEW 的处理时间对毒死蜍的降解效果的影响 使用 ACC 为 50 mg/L 的 AcEW(pH 2.80), 在不同的处理时间浸泡苹果。其结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 未浸泡处理苹果表面毒死蜍含量为 (968 \pm 63) $\mu\text{g}/\text{kg}$ (100%); 苹果表面的毒死蜍残留随着 AcEW 作用时间的延长有所降低, 在浸泡时间达到 5 min 时, 降解效果可达显著水平($P < 0.05$)。在清洗处理 30 min 时 AcEW 的对毒死蜍的降解率达到 69% 以上(残留率 31% 以下)。实验结果说明 AcEW 降解苹果表面毒死蜍的过程是一个化学反应的过程, 随着时间的延长, 反应能够充分进行, 降解效果会更好。

表 2 AcEW 浸泡后的苹果毒死蜍农药残留
Table 2 The residues chlorpyrifos in apple after AcEW treatment

农药	AcEW处理时间				
	0 min	5 min	10 min	15 min	30 min
毒死蜍残留率(%)	100 ^a	73.0 \pm 5.2 ^b	68.3 \pm 3.8 ^b	43.6 \pm 1.6 ^c	31.5 \pm 4.1 ^d

注: 同行不同字母表示差异显著($P < 0.05$); 表 3、表 4 同。

2.1.3 不同清洗方法对毒死蜍降解效果的影响

AcEW 浸泡处理和震荡处理对降解苹果表面毒死蜍残留的效果进行了比较, 实验结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 使用 pH2.80, ACC 50 mg/L 的 AcEW 静置浸泡和振荡处理 15 min, 对苹果毒死蜍消除效果差别不大, 无显著性差异($P < 0.05$)。出现这种情况的原因, 可能是由 EOW 的理化性质所决定的。当储藏于开口容器中, 并伴随搅拌和透光时, 有效氯浓度的损失最大。当储藏容器处于开口状态, 氯的损失符合一级动力学规律, 但光照对氯的影响并不显著^[20]。在密闭避光的条件下 EOW 的储藏稳定性最高, 而且 SAEW 的储藏稳定性要好于 AcEW^[20]。虽然震荡处理可以使 EOW 与苹果表面的接触更加

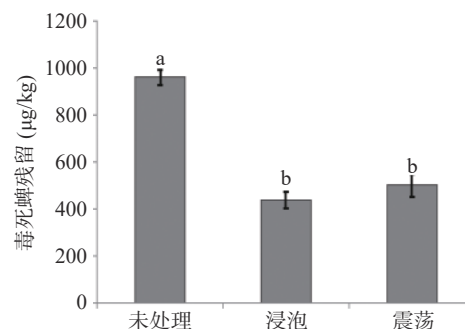


图 2 不同清洗方法对毒死蜍的降解效果的影响
Fig.2 Effect of treatment type of AcEW on degradation of chlorpyrifos

充分,但是由于 AcEW 的化学性质都不是很稳定,与空气的充分接触容易使其理化性质发生改变,从而可能影响其对农药残留的降解效果。

2.1.4 不同 EOW 对毒死蜥降解效果的影响 研究了 AcEW 和 SAEW 对毒死蜥的降解效果,实验结果显示(图 3),在相同的 ACC(50 mg/L)下总体上表现出 AcEW 降解效果比 SAEW 好的趋势。毒死蜥在 AcEW 和 SAEW 的残留率分别为 33.6% 和 36.6%,但无显著性差异($P>0.05$)。

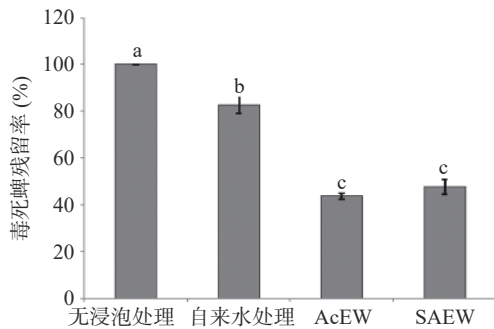


图 3 AcEW 和 SAEW 对毒死蜥降解效果的比较
Fig.3 Degradation effect of chlorpyrifos treated with AcEW

2.2 EOW 处理对苹果品质变化的影响

研究了 EOW 浸泡处理苹果后对苹果的品质变化的影响,实验结果显示(表 2),在 ACC 为 50 mg/L 的 AcEW 和 SAEW 浸泡处理苹果 15 min,对苹果的 Vc、总酚、花青素、可溶性固形物、可滴定酸的含量没有影响,数据之间无显著性差异($P>0.05$)。在 ACC 为 100 mg/L 的 AcEW 分别浸泡 15 min 和 30 min 后,处理没有对苹果的 Vc、总酚、花青素、可溶性固形物、可滴定酸等引起变化(表 4),数据之间无显著性差异($P>0.05$)。因此使用 ACC 为 100 mg/L 范围内的 AcEW 浸泡处理 30 min 以内,不会引起苹果品质变化。

2.3 毒死蜥在 EOW 中的降解产物分析

使用 AcEW(pH2.8、ACC 10 mg/L)对初始浓度为 2 mg/L 的毒死蜥进行了降解实验,并在反应时间为 1 min 和 10 min 时取样,进行 GC-MS 分析。在

表 3 不同的 EOW 对苹果品质变化的影响

Table 3 Effects of EOW treatments on qualities of apple

苹果品质参数	无处理	自来水	AcEW	SAEW
Vc含量(mg/100 g FW)	4.42±0.34 ^a	4.57±0.27 ^a	5.05±0.38 ^a	4.64±0.26 ^a
总酚(mg/100 g FW)	43.28±2.29 ^a	46.71±2.14 ^a	46.55±2.37 ^a	46.75±0.39 ^a
花青素(mg/100 g FW)	0.63±0.08 ^a	0.64±0.04 ^a	0.53±0.06 ^a	0.56±0.08 ^a
可溶性固形物(%)	11.9±2.7 ^a	11.2±1.6 ^a	12.2±1.4 ^a	12.1±0.4 ^a
可滴定酸(%)	0.137±0.016 ^a	0.141±0.004 ^a	0.138±0.019 ^a	0.146±0.008 ^a

表 4 AcEW 的不同处理时间对苹果品质变化的影响

Table 4 Effects of treatment time of AcEW on qualities of apple

苹果品质参数	无处理	AcEW(15 min)	AcEW(30 min)
Vc含量(mg/100 g FW)	4.42±0.34 ^a	4.65±0.13 ^a	5.30±0.35 ^a
总酚含量(mg/100 g FW)	43.28±2.29 ^a	43.76±0.09 ^a	47.00±2.74 ^a
花青素含量(mg/100 g FW)	0.63±0.08 ^a	0.46±0.07 ^a	0.50±0.12 ^a
可溶性固形物含量(%)	11.9±2.7 ^a	13.3±2.3 ^a	11.7±1.3 ^a
可滴定酸含量(%)	0.137±0.016 ^a	0.157±0.005 ^a	0.140±0.006 ^a

反应时间 1 min 时候,在总离子流图(Total ion chromatogram, 简称 TIC)中除了毒死蜥(Chlorpyrifos; 简称 CP),还发现了降解产物毒死蜥氧化物(Chlorpyrifosoxon; Phosphoric acid, diethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl ester; 简称 CPO)和 3,5,6-三氯吡啶-2-醇(3,5,6-trichloro-2-pyridinol; 简称 TCP)。从图 4 看出, TCP 的保留时间为 17.360 min, CPO 的保留时间 26.641 min, CP 的保留时间为 26.897 min。图 5、图 6、图 7 分别表示 CP、TCP、CPO 的质谱图和 NIST 05 质谱库检索结果(匹配度>90%)。

在反应时间为 10 min 时,总离子流图里没有发现毒死蜥,而继续发现了 TCP 和 CPO(图 8)。TCP 和 CPO 的保留时间分别为 17.347 min 和 26.599 min,经 NIST 05 库验证确定为 TCP 和 CPO(匹配度>90%)。从图 4 和图 8 中可以看出,毒死蜥在通过 pH2.8、ACC 10 mg/L 的 AcEW 降解后,其反应时间 1 min 时还有毒死蜥的色谱峰,但反应时间 10 min 时,毒死蜥全部已降解;而降解产物 TCP 和 CPO 的色谱峰高度在 10 min 时明显高于 1 min,说明降解率随着时间的延长而增加。

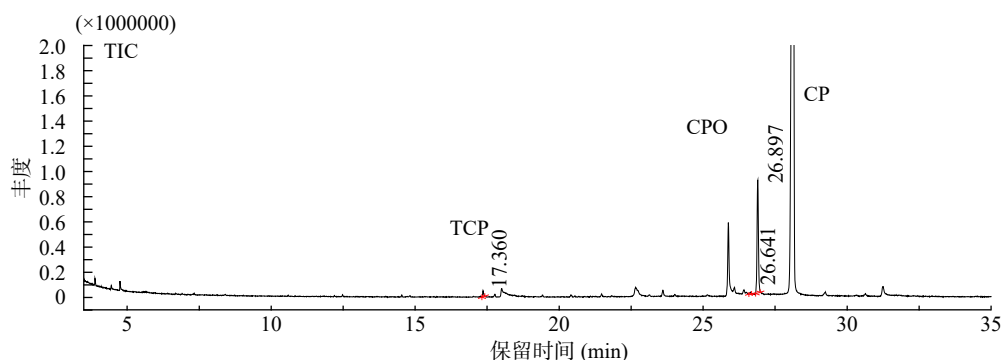


图 4 毒死蜥降解产物总离子流图

Fig.4 The TIC spectra of chlorpyrifos

注: AcEW: pH2.8, ACC 10 mg/L, 反应时间 1 min。

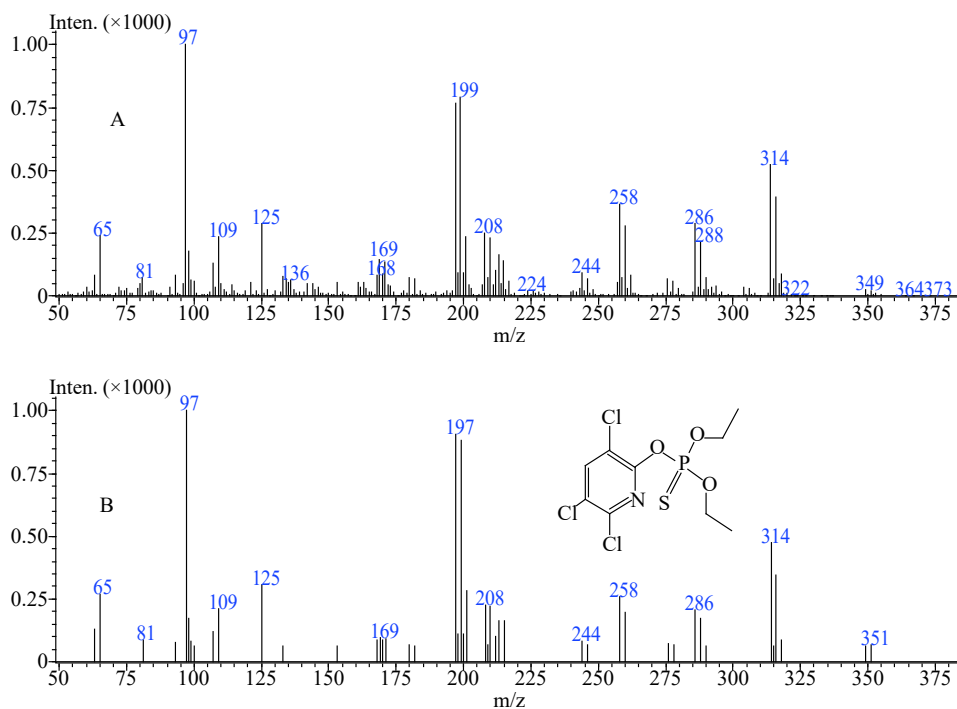


图5 毒死蜱(CP)质谱图

Fig.5 GC/MS spectra of chlorpyrifos

注: RT=26.897 min; A: 实际检测质谱图, B: NIST 05 质谱库数据。

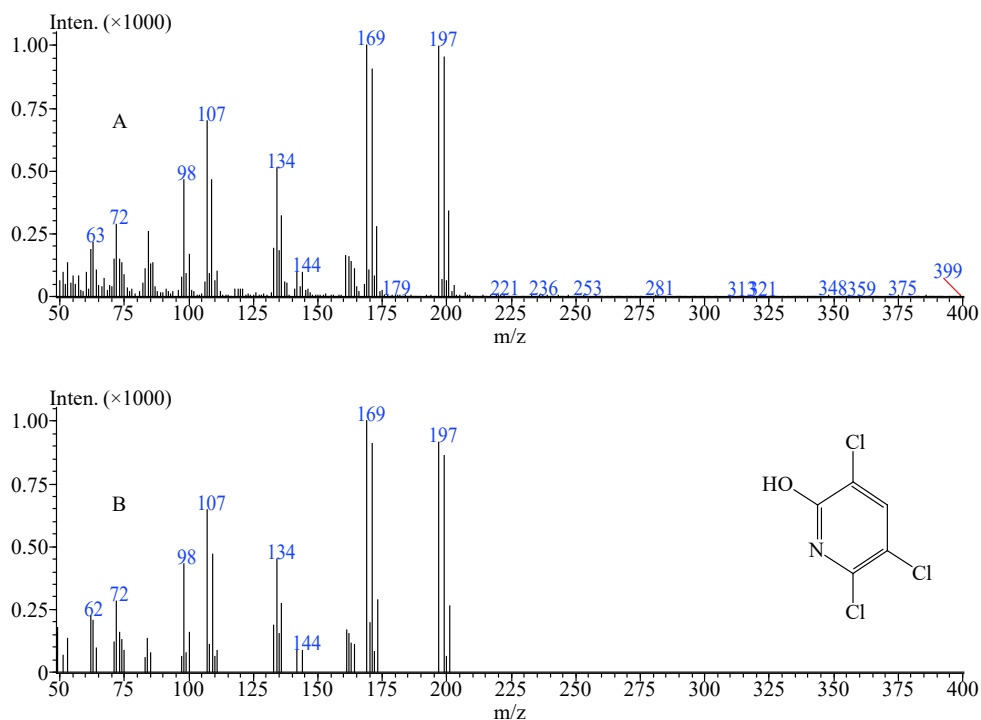


图6 TCP的质谱图

Fig.6 GC/MS spectra of TCP

注: RT=17.360 min; A: 实际检测质谱图, B: NIST 05 质谱库数据。

关于毒死蜱在各种降解方法中产生的降解产物 TCP 和 CPO 的报道很多。其中, Wu 等^[20] 在研究毒死蜱在次氯酸盐里的降解规律时,发现 TCP 和 CPO 是毒死蜱的主要降解产物。Zhang 等^[21] 在使用超声波处理苹果浓缩汁里的毒死蜱时也认为毒死蜱的主要降解产物是 CPO。张庆芳等^[22] 使用 γ 射线

辐射毒死蜱研究其辐射效果及产物分析,毒死蜱经辐射处理后发现 4 种降解产物,其中就有 TCP 和 CPO, TCP 也是毒死蜱环境微生物降解产物^[23]。因此可以认为, TCP 和 CPO 是毒死蜱氧化和水解过程中常有的中间产物,本实验的结果也证明了这一点。

农药的降解过程是很复杂的化学反应过程,本

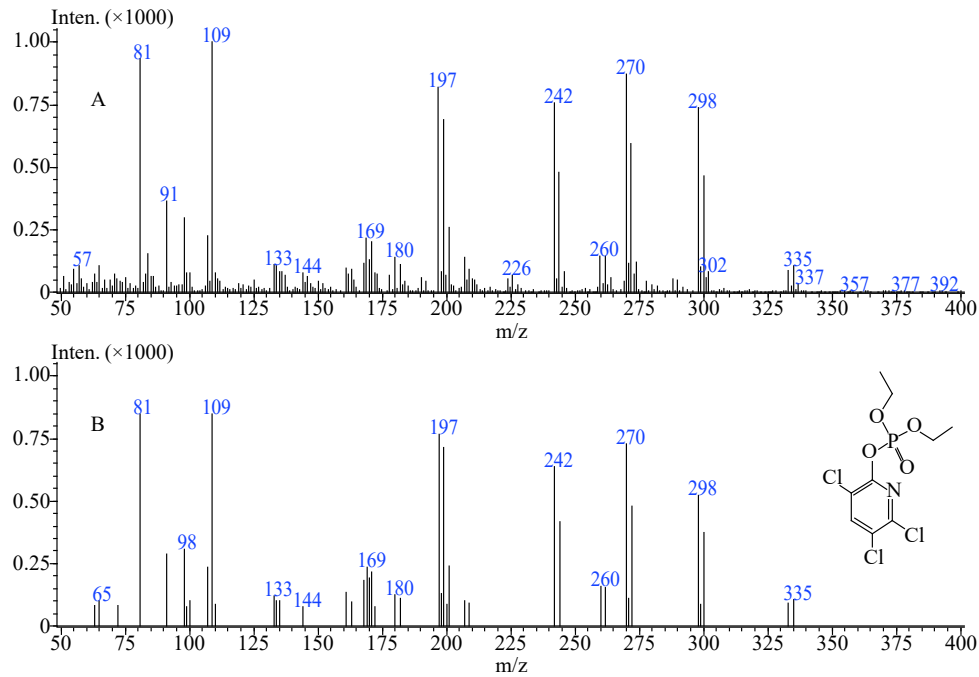


图 7 CPO 质谱图

Fig.7 GC/MS spectra of CPO

注: RT=26.641 min; A: 实际检测质谱图, B: NIST 05 质谱库数据。

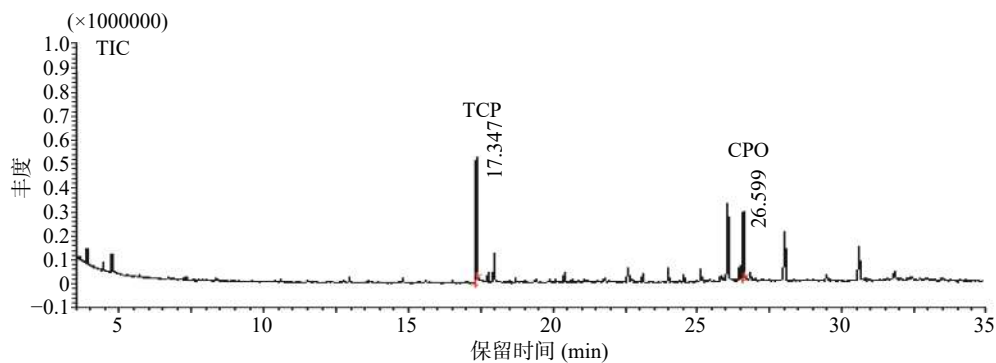


图 8 毒死蜥降解产物总离子流图

Fig.8 The TIC spectra of chlorpyrifos

注: AcEW: pH2.8, ACC 10 mg/L; 反应时间 10 min。

实验的总离子流图里发现了很多降解产物,但某些成分因无法确定其化学结构,未能在本论文里进行详细讨论。有些降解产物可能在提取过程中因不易溶于提取溶剂或在其它提取过程中被流失,从而在质谱分析中可能会出现应值较低或没有相应。

2.4 AcEW 降解毒死蜥降解途径分析

在本研究中,AcEW 降解毒死蜥后发现了降解产物 CPO 和 TCP。AcEW 的主要有效成分为 HOCl, HOCl 具有很强的氧化性和亲电子性质^[24-25]。

光催化降解有机磷农药过程中·OH 攻击有机磷农药的 P=S 键而把原来的 P=S 键转换成 P=O 键,这是光催化降解有机磷农药的一个反应特性^[26]。Mahmod 等^[27]在纳米材料光催化降解毒死蜥的研究中认为其降解产物 CPO 和 TCP 是由·OH、-O₂·引起的。在 AcEW 降解农药是个复杂的化学反应过程,

作者认为 pH2.8 的低 pH 值下毒死蜥降解成 CPO 和 TCP 可能与 HOCl 和·OH 共同参与的结果。如下为毒死蜥在 AcEW 中降解途径的假设(图 9)。

从毒死蜥到 CPO,可能有两种途径;一是从(1)→(2)→(4)→(5),即 HOCl 攻击(1)的 P=S 键,-H 加到 S 上,-OCl 加到 P 上,然后产生中间产物(4),中间产物(4)丢失 S 而产生产物(5)。第二种可能途径是从(1)→(3)→(4)→(5),即·OH 攻击(1)的 p=S 键,-OH 加到 P 上,S 被活化,产生中间产物(3),中间产物(3)进一步脱氢,转换为中间产物(4),中间产物(4)脱硫产生产物(5)。

从 CPO 到 TCP,·OH 攻击(5)的-P=O 旁边的 P-O 键,导致产生产物(6)和含有 OH-P=S 结构的产物(7);或者·OH 攻击(5)的-P=O 旁边的 P-O 键,导致产生产物(6)和含有 H-P=S 结构的产物(8)。

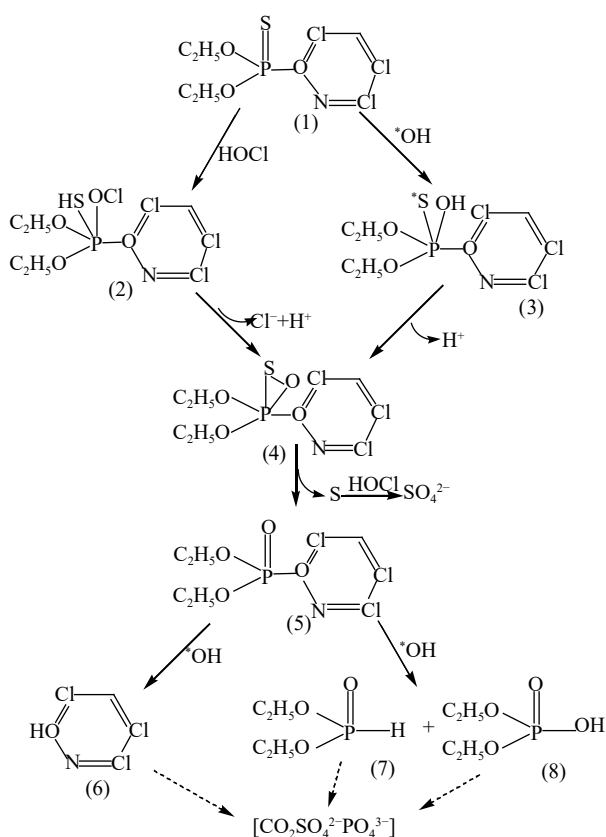


图9 毒死蜱在AcEW中的降解途径假设

Fig.9 Proposed degradation pathways of main chlorpyrifos in AcEW

从降解产物(6)、(7)、(8)在HOCl和·OH的作用下进一步降解成更小的小分子物质,最终降解成CO₂、SO₄²⁻、PO₄³⁻等物质。

3 结论

采用模拟污染苹果方法,制备表面含有毒死蜱的苹果样品。通过强酸性电解水降解苹果表面的毒死蜱实验,发现其降解效率与反应时间、有效氯浓度有直接关系,随着反应时间的延长或有效氯浓度的增加,降解效率也增加。当有效氯浓度达到50 mg/L时,浸泡15 min会降解55%以上的毒死蜱残留,并且与对照组自来水浸泡有极显著差异($P < 0.01$)。当有效氯浓度为100 mg/L时对毒死蜱的降解率超过了70%。在相同条件下强酸性电解与水微酸性电解水在降解毒死蜱的效果上无显著差异,并且振荡处理和浸泡处理对实验结果没有明显影响。使用ACC为100 mg/L范围内的AcEW浸泡处理30 min以内,不会引起苹果品质变化。

经GC-MS分析,毒死蜱被强酸性电解水降解后,在降解产物中发现3,5,6-三氯吡啶-2-醇(TCP)和毒死蜱氧化物(CPO)。其可能的降解途径认为是毒死蜱被HOCl和·OH共同作用后,毒死蜱→毒死蜱氧化物→3,5,6-三氯吡啶-2-醇→小分子有机物→无机物。本研究证明通过酸性电解水浸泡清洗苹果能够有效消除苹果表面的毒死蜱残留,为苹果种植及加工产业提供参考。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局[EB/OL]. (2021-04-03). <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01>. [National bureau of statistics of china[EB/OL]. (2021-04-03). <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01>.]
- [2] 刘腾飞,董明辉,杨代凤,等. 毒死蜱在茶叶上的残留消解动态与使用安全性[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1383-1388. [LIU TengFei, DONG MingHui, YANG DaiFeng, et al. Residual degradation dynamics and safety of chlorpyrifos used in tea[J]. Journal of Food and Quality, 2017, 8(4): 1383-1388.]
- [3] 姜莉莉,武玉国. 毒死蜱环境安全性进展[J]. 农药科学与管理, 2014, 35(1): 29-34. [Jiang Lili, Wu Yuguo. Research progress on environmental safety of chlorpyrifos[J]. Pesticide Science and Administration, 2014, 35(1): 29-34.]
- [4] 吴静娜,杨秀娟,韦璐阳,等. 覆膜栽培方式下毒死蜱、丙溴磷和三唑磷在金桔和土壤中的消解动态[J]. 西南农业学报, 2018, 31(9): 1845-1850. [WU Jingna, YANG Xiujuan, WEI Luyang, et al. Degradation of chlorpyrifos, profenofos and triazophosin plastic-film mulching kumquat and soil[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2018, 31(9): 1845-1850.]
- [5] J Hoa, R Rosserb, M Hasania, et al. Degradation of chlorpyrifos and inactivation of *Escherichia coli* O157: H7 and *Aspergillus niger* on apples using an advanced oxidation process[J]. Food Control, 2020, 109: 106-920.
- [6] Bouchard M F, Chevrier J, Harley Kim G, et al. Prenatalexposure to organophosphate pesticides and IQ in 7-year-old children[J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119(8): 1189-1195.
- [7] Rauh VA, Perera FP, Horton M K, et al. Brain anomalies in children exposed prenatally to a common organophosphate pesticide[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(20): 7871-7876.
- [8] Trasande L. When enough data are not enough to enact policy: The failure to ban chlorpyrifos[J]. PLoS Biology, 2017, 15(12): e2003671.
- [9] 管鹏,陈文龙. 2016-2018年贵州省宁县蔬菜水果20种农药残留状况分析[J]. 植物医生, 2020, 33(5): 55-59. [GUAN Peng, CHEN Wenlong. Analysis of 20 pesticide residues in vegetables and fruits in zhenning county of Guizhou province from 2016 to 2018[J]. Plant Doctor, 2020, 33(5): 55-59.]
- [10] El Hawari K, MokhSamia, AI Iskandarani, et al. Pesticide residues in Lebanese apples and health risk assessment[J]. Food Additives & Contaminants. Part B Surveillance, 2019, 12: 81-89.
- [11] Antonio I, Annamaria M, Antony S, et al. Electrolyzed water as a potential agent for controlling postharvest decay of fruits and vegetables[M]. Postharvest Pathology-Next Generation Solutions to Reducing Losses and Enhancing Safety, Springer, 2021: 181-197.
- [12] Ding T, Oh D H, Liu D H. Electrolyzed water in food fundamentals and application[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, Springer, 2019: 1-2.
- [13] 乌云达来,梁铎,郝建雄,等. 强酸性电解水降解对硫磷动力学模型及降解产物[J]. 食品工业科技, 2018, 39(12): 63-68. [WUYUN Dalai, LIANG Duo, HAO Jianxiong, et al. Kinetic model and pathway of parathion degraded by electrolyzed oxidizing

- water[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(12): 63–68.]
- [14] Wang J, Han R. Removal of pesticide on food by electrolyzed water. In: *Electrolyzed water in food: fundamentals and applications*[M]. Springer, Singapore, 2019: 39–65.
- [15] Yao J J, Gao N Y, Deng Y, et al. Sonolytic degradation of parathion and the formation of byproducts[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17: 802–809.
- [16] 张铁垣. 化验员手册(第 2 版)[M]. 北京: 中国电力出版社, 1996: 133–136. [ZHANG Tieheng. *Laboratory technician manual (2nd)*[M]. Beijing: China Electric Power Press, 1996: 133–136.]
- [17] 曹健康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 34–37. [CAO Jiankang, JIANG Weibo, ZHAO Yumei. *Physiological and biochemical experiment guidance for fruits and vegetables after harvest*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 34–37.]
- [18] 田树革, 魏玉龙, 刘宏炳. Folin-Ciocalteu 比色法测定石榴不同部位总多酚的含量[J]. *光谱实验室*, 2009, 26(2): 341–344. [TIAN Shuge, WEI Yulong, LIU Hongbing. Determination of total polyphenol in the different places of *Punica granatum* L by folin-ciocalteu colorimetry[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2009, 26(2): 341–344.]
- [19] 杨兆艳. pH 示差法测定桑椹红色素中花青素含量的研究[J]. *食品科技*, 2007, 32(4): 201–203. [YANG Zhaoyan. Anthocyanin content in mulberry red pigment by pH-differential spectrophotometry[J]. *Food Science and Technology*, 2007, 32(4): 201–203.]
- [20] Wu J, Laird D A. Abiotic transformation of chlorpyrifos to chlorpyrifosoxon in chlorination water[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22: 261–264.
- [21] Zhang Y Y, Xiao Z, Chen F, et al. Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17: 72–77.
- [22] 张庆芳, 王锋, 哈益明. 毒死蜱和氯氰菊酯的辐射降解及产物特性研究[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(5): 1041–1049. [ZHANG Qingfang, WANG Feng, HA Yiming. Research on irradiation degradation and products characteristics of chlorpyrifos and cypermethrin[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(5): 1041–1049.]
- [23] Y H Huang, W P Zhang, S M Pang, et al. Insights into the microbial degradation and catalytic mechanisms of chlorpyrifos[J]. *Environmental Research*, 2020, 194: 110660.
- [24] 胡建英, 谢国红, 相泽贵子. 4-壬基酚在氯消毒过程中的氧化途径[J]. *环境化学*, 2002: 254–257. [HU Jianying, XIE Guohong, AizawaTakako. Aqueous chlorination pathways of 4-nonylphenol[J]. *Environmental Chemistry*, 2002: 254–257.]
- [25] White G C. Handbook of chlorination and alternative disinfectant, 3rd[M]. Van Nostrand-Reinhold Publishers, New York, NY. USA. 1992: 184–191.
- [26] Devi L G, Murthy B N, Kumar S G. Photocatalytic activity of V⁵⁺, Mo⁶⁺ and Th⁴⁺ doped polycrystalline TiO₂ for the degradation under UV/solar light[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 308: 174–181.
- [27] Mahmood S, Mona G, Ibrahim, et al. Innovative photocatalytic reactor for the degradation of chlorpyrifos using acoated composite of ZrV₂O₇ and graphenenano-platelets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020: 395: 124974.