

高铁酸钾降解农药敌敌畏及其残留检测方法

阳如春¹ 万平玉^{1*} 许惠敏² 高希武³

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 煤炭总医院功能检查科, 北京 100028;

3. 中国农业大学植保学院, 北京 100094)

摘要: 利用农药残留快速检测法——乙酰胆碱酯酶抑制法进行测定,研究了高铁酸钾对敌敌畏农药的消毒效果。研究发现 CO_2 是乙酰胆碱酯酶法测定高铁酸钾对敌敌畏农药消毒效果的理想中和剂。在 3 min 吸光度变化值 (A) 与敌敌畏质量浓度 (ρ) 之间存在关系式: $A = -0.10961\rho + 0.2227$ 。在 20~80 mg/L 敌敌畏水溶液中加入 800 mg/L K_2FeO_4 处理 15 min 可使敌敌畏质量浓度降低到 0.05 mg/L 以下。

关键词: 乙酰胆碱酯酶抑制法; 高铁酸钾; 敌敌畏; 农药残留

中图分类号: TQ138.1; TQ455.1

近年来,随着农药残留中毒事件的不断发生,农药残留检测与消毒就显得越来越重要^[1]。据文献报道^[2-4],乙酰胆碱酯酶抑制法作为一种灵敏便捷的检测农药残留毒性的方法,在瓜果蔬菜农残检测方面很实用。对于触杀型农药而言,农残主要集中在瓜果蔬菜的表面,对人类造成很大的危害,因此研究开发使用安全、环境友好的高效广谱洗消剂,对于保证餐桌卫生安全具有重要的意义。高铁酸钾(K_2FeO_4)是一种强氧化性物质,常应用于水处理方面^[5-6],而在作为蔬菜水果表面农药残留的处理剂方面报道较少。本文选用敌敌畏(DDVP)为研究对象,乙酰胆碱酯酶作为检测农药残留的指示剂,分析研究 K_2FeO_4 对 DDVP 的消毒效果与适用条件。

1 实验部分

1.1 试剂

磷酸氢二钠,无水磷酸二氢钾,碳酸氢钠,二硫代二硝基苯甲酸,碘化硫代乙酰胆碱,硫酸,均为分析纯;80%敌敌畏乳油(DDVP),江苏梅兰化工股份有限公司;高铁酸钾(70% K_2FeO_4 + 30%稳定增效剂),北京化工大学实验室制备;乙酰胆碱酯酶(干粉制剂),中国农业大学植保学院提供。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

收稿日期: 2004-09-16

第一作者: 女,1981年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: pywan@mail.buct.edu.cn

磷酸二氢钾定容至 1 L 得 pH 为 7.5 的缓冲液,酶、底物、显色剂均由干粉制剂定量溶于缓冲液(文中如无特殊说明所用浓度皆为质量浓度)。

1.2.2 空白实验 取 3.0 mL 缓冲液,先加入酶、底物各 50 μL ,在室温下抑制 10 min 后加入 50 μL 显色剂,立即混匀放入分光光度计中,在 412 nm 处比色,测量 3 min 前后吸光度的变化值。重复实验 3 次,取平均值,记为 A 。

1.2.3 酶活性与 A 的关系 A 的大小反映着酶活性的高低,因此酶活性的变化可以通过 A 的变化来描述。

1.2.4 影响 A 及酶活性的因素 通过向缓冲液中滴加 0.1 mol/L 盐酸或 0.1 mol/L 氢氧化钠水溶液调节 pH 值,在缓冲液中计量加入 DDVP 或 K_2FeO_4 ,然后按照空白实验方法测定样品溶液的 A 。

1.2.5 通加 CO_2 中和剂消除 K_2FeO_4 对 A 及酶活性影响 将 CO_2 缓慢通入加有 K_2FeO_4 的水溶液中,直至 pH 值降至 7~8、溶液中 K_2FeO_4 分解沉淀褪色为止。然后按照空白实验方法测定在 CO_2 中和处理 K_2FeO_4 之后的 A 。

1.2.6 K_2FeO_4 对 DDVP 的消毒性能实验 配制不同浓度的 DDVP 和 K_2FeO_4 ,反应一定时间,然后缓慢通加 CO_2 中和处理,按照空白实验方法测定 K_2FeO_4 对 DDVP 作用之后的 A 。

1.2.7 K_2FeO_4 对染毒油菜的洗消效果实验 每次称取约 5 g 的新鲜油菜,放入 100 mL 40 mg/L 的 DDVP 水溶液中浸泡 5 min 后取出,自然放置 1 d 后

用清水漂洗 2 次备用。分别用清水或 100 mL 1 000 mg/L 的 K_2FeO_4 水溶液将染毒油菜浸泡 15 min, 再清水漂洗 1 次。然后将经过不同染毒处理与消毒漂洗处理的油菜放入 30 mL 缓冲液中超声清洗 10 min。然后按照空白实验方法测定超声提取液的 A 。

1.2.8 抑制率计算

$$I = (A_{\text{空白}} - A_{\text{试样}}) / A_{\text{空白}} \times 100\%$$

$A_{\text{空白}}$: 缓冲溶液 3 min 前后吸光度变化值; $A_{\text{试样}}$: 样品溶液 3 min 前后吸光度变化值。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 对 A 及酶活性的影响

图 1 为 A 受 pH 值变化影响的实验结果。从 A 随 pH 值变化曲线可以看出, A 及酶活性在

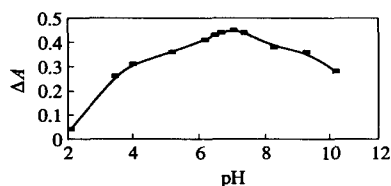


图 1 pH 值对 A 的影响

Fig. 1 A affected by pH

pH 值为 7.5 时出现峰值, 当溶液 pH 值在 7~8 之间时, A 及酶活性较高, A 在 0.45 ± 0.01 之间, 变化幅度不大。当 pH 值超出上述范围时, A 及酶活性将大幅度降低。为了提高乙酰胆碱酯酶抑制法分析农残的准确性, 应控制试液的 pH 值为 7~8。

2.2 DDVP 浓度与 A 酶活性的关系

配制不同浓度的 DDVP 溶液, 测定其 A , 实验结果如图 2 所示。从图 2 可见, 随着农药 DDVP 浓

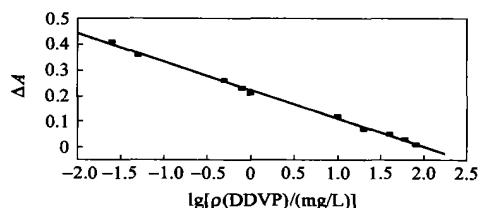


图 2 农药质量浓度和 A 关系

Fig. 2 Relationship between A and pesticide concentration

度的增加, A 及酶活性降低, 抑制率增加。当 DDVP 质量浓度在 0.05~80 mg/L 之间时, A 与 DDVP 浓度() 之间成对数关系: $A = -0.1096 \lg$

+ 0.2227, 相关因数为 99.8%, 可用于定量分析 K_2FeO_4 和农药作用后的农药残留量。据文献报道^[4], 当抑制率 < 15% 时, 残留农药量对人体基本无毒害作用, 对应的农药浓度作为安全浓度。根据图 2 实验数据可知, 乙酰胆碱酯酶抑制法分析 DDVP 的安全质量浓度为 0.03 mg/L。

2.3 K_2FeO_4 质量浓度对 A 及酶活性的影响

K_2FeO_4 本身所具有的氧化性使其对酶有显著的抑制作用。在溶液中含有不同浓度的高铁酸钾时的 A 的测试结果如图 3 所示。在图 3 中还列出了

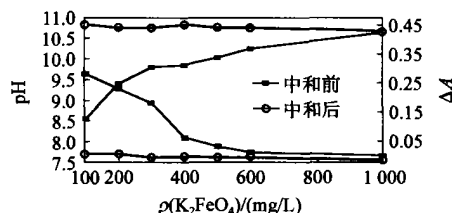


图 3 高铁酸钾质量浓度对 A 的影响

Fig. 3 A affected by potassium ferrate

当通加 CO_2 中和剂中和 K_2FeO_4 之后所测得的 A 。从图 3 可以看出, K_2FeO_4 的存在会使 A 及酶活性显著下降, 当 K_2FeO_4 质量浓度为 200 mg/L 时, A 就已降低至空白时的一半, 选择适当的中和剂进行中和处理是必要的。从图 3 数据还可以看出, 含有 1 000 mg/L K_2FeO_4 的溶液中的 A 已降低为零, 当采用 CO_2 中和反应后的 A 及酶活性可回升至与空白时相当的水平。在中和后的 pH 值为 7.65 ± 0.07 的范围内, A 在 0.44 ± 0.01 之间, 与空白时的 0.45 相差不大, 实验误差可控制在 2%~5%。显然 CO_2 是理想的中和剂, 它能够中和消除残余 K_2FeO_4 对 A 及酶活性的影响。在采用乙酰胆碱酯酶抑制法测定 K_2FeO_4 对 DDVP 的消毒作用时, 先通加适量的 CO_2 中和分解残余的 K_2FeO_4 , 使之分解沉淀脱除, 可保证分析测定结果的可靠性与准确性。

2.4 K_2FeO_4 消毒剂浓度和消毒时间与消毒效果的关系

图 4 为采用不同浓度的 K_2FeO_4 处理起始浓度为 60 mg/L 的 DDVP 水溶液时的 DDVP 残余浓度与时间的关系曲线。DDVP 的残余浓度是根据实验测得的 A , 再利用前面得出的回归曲线 ($A = -0.1096 \lg + 0.2227$) 换算得出, 实验重复 3 次, 通过计算农药残留分析误差在 5% 之内。

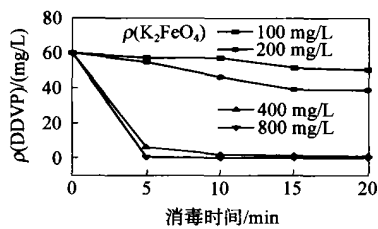


图 4 消毒时间对消毒效果的影响

Fig. 4 Antisepsis affection of potassium ferrate for different times

从图 4 可以看出,随着 K_2FeO_4 浓度的提高,对 DDVP 的分解消毒效果明显提高。当 K_2FeO_4 质量浓度达到 800 mg/L,10 min 后即可将农药 DDVP 的残留量降低至 0.05 mg/L,接近于安全浓度 0.03 mg/L。所以对于农残 DDVP 浓度不高于 60 mg/L 的溶液,可考虑选用 800 mg/L K_2FeO_4 的添加量,10~15 min 的反应处理时间。

图 5 为对于不同起始浓度的 DDVP 水溶液采用添加不同浓度的 K_2FeO_4 处理 15 min 时,DDVP 残余浓度与 K_2FeO_4 添加浓度的关系曲线。DDVP 的残余浓度是根据实验测得的 A 经过换算得出,实验重复 3 次,通过计算,实验误差在 5%之内。

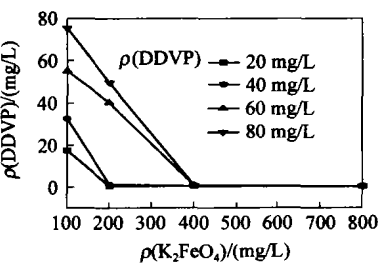


图 5 K_2FeO_4 质量浓度对消毒效果的影响

Fig. 5 Antisepsis affection of potassium ferrate for different concentrations

从图 5 可以看出,随着 K_2FeO_4 浓度增加,残留农药量减小。在 DDVP 浓度为 20~80 mg/L 的范围内,采用添加 400 mg/L 的 K_2FeO_4 处理 15 min 可把 DDVP 残余浓度降低 100 倍,采用添加 800 mg/L 的 K_2FeO_4 处理 15 min 可把 DDVP 残余浓度降低至 0.05 mg/L 以下,去除率大于 99.4%。

2.5 K_2FeO_4 消毒剂对油菜表面 DDVP 残留物的洗消效果

K_2FeO_4 溶液洗消油菜表面 DDVP 残留物的对比实验结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,与清水洗涤相比 K_2FeO_4 溶液对油菜表面 DDVP 残留物具

有较好的洗消作用和效果。农药染毒后未经过处理时,抑制率为 57.8%,此时有高浓度农药残留,清水处理后,农药残留量虽然有所下降,但是仍然有少量的农药残留,抑制率仍然超过 15%,经过 K_2FeO_4 处理后农药抑制率为 9.1%,能够达到安全浓度以下。

表 1 K_2FeO_4 对油菜上农药残留的去除效果

Table 1 Antisepsis affection on rape by potassium ferrate and water

油菜处理条件	A	抑制率 %
DDVP 染毒后未清洗	0.19	57.8
DDVP 染毒后仅用清水清洗	0.35	22.2
DDVP 染毒后用 1000 mg/L 的 K_2FeO_4 清洗	0.40	9.1

3 结论与展望

(1) 胆碱酯酶抑制法检测 K_2FeO_4 对农药 DDVP 的消毒性能时,应当考虑 K_2FeO_4 残留存在以及 pH 值变化对 A 及酶活性的影响。在消毒处理后采用 CO_2 作中和剂对试液进行中和,并控制 pH 为 7~8 时,可使酶保持相对稳定的高活性。

(2) 3 min 吸光度变化值与敌敌畏浓度之间存在的对数关系为 $A = -0.1096lg + 0.2227$, K_2FeO_4 对农药 DDVP 残留具有良好的消毒效果。在 20~80 mg/L 敌敌畏水溶液中加入 800 mg/L K_2FeO_4 处理 15 min 可使敌敌畏含量降低到 0.05 mg/L 以下。

(3) K_2FeO_4 水溶液对 DDVP 染毒油菜具有较好的洗消作用。 K_2FeO_4 在农药残留去除方面具有很好的应用前景。

参 考 文 献

[1] 常改,江国虹,王荫国,等. 消除蔬菜表面有机磷农药残留的方法研究[J]. 中国公共卫生,2002,18(1): 96-96

[2] 纪淑娟,赵丽丽,冯辉. 蔬菜有机磷农药残留快速检测方法的评价[J]. 中国蔬菜,2001(2): 6-8

[3] 王晶,张田,陈义珍,等. 三种农药残留量速测方法的对比性实验研究[J]. 中国食品卫生杂志,2001,13(6): 18-20

[4] 赵建庄,康国瑞. 快速测定果蔬中农药残留量的方法研究[J]. 农业环境保护,2002,21(2): 70-71

[5] 苑宝玲,曲久辉,张金松,等. 高铁酸盐对 2 种水源中藻类的去除效果[J]. 环境科学,2001,22(2): 78-81

[6] 刘伟,马军. K_2FeO_4 预氧化处理受污染水库水[J]. 中国给水排水,2001,17(7): 70-73

- bismuth chalcogenides -CsBiS_2 , -CsBiS_2 and $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ Springer-Verlag, 1969
 [J]. Chem Mater, 1993, 5: 331 [10] Pankove J I. Optical processes in semiconductors [M].
 [9] Kortun G. Reflectance Spectroscopy [M]. New York: New Jersey Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc, 1971

Solvothermal synthesis and diffuse reflectance spectra of two inorganic-organic hybrid compounds

LI Zeng-he BAI Hai-dan

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, two novel inorganic-organic hybrid compounds $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ () and $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ () were synthesized by solvothermal reaction. A mixture of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pyrazine and NH_4VO_3 with a molar ratio 1 : 2 : 2 was reacted at 140 °C for 3 d and the mixture of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pyrazine and NH_4VO_3 with a molar ratio 1 : 2 : 2 was reacted at 140 °C for 3 d, respectively. The reaction conditions such as the reaction temperature, pH value and the mole ratio of reactants were systematically investigated and the optimum conditions of the reaction were determined. Studies on the optical properties of the powder sample suggest that the two compounds are semiconductor with band gaps of 2.13 eV and 2.56 eV, respectively. The results given by thermogravimetric (TG) analysis indicate that $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$ is thermally stable up to 410 °C and $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ up to 210 °C.

Key words: inorganic-organic hybrid materials; solvothermal reaction; reaction conditions; optical property

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 83 页)

Degradation of DDVP in a solution of potassium ferrate and method of detection of its residues

YANG Ru-chun¹ WAN Ping-yu¹ XU Hui-min² GAO Xi-wu³

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Functional Examination Checking, General Hospital of Coal Industry, Beijing 100028;

3. College of Plant Protection, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: The antiseptic affection of potassium ferrate in the aqueous solution of DDVP was studied by a rapid determining method —enzyme inhibition technology. It is discovered that carbon dioxide is a perfect neutralization agent in this method. A relationship between the change of the absorbency of three minutes and the concentration of DDVP was found: $A = -0.10961g + 0.2227$. The result shows that by treating with 800 mg/L potassium ferrate for 15 minutes, the content of DDVP can be decreased from 80 mg/L to lower 0.05 mg/L.

Key words: enzyme inhibition technology; potassium ferrate; DDVP; pesticide residue

(责任编辑 曾宪玉)