

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20231226013

植物源农产品中农药残留降解技术研究进展

查成敏^{1,2#}, 王新茹^{2#}, 秦钰洁², 罗逢健², 周利^{2*}, 王国昌^{1*}

(1. 河南科技学院资源与环境学院, 新乡 453003; 2. 中国农业科学院茶叶研究所, 杭州 310008)

摘要: 农药作为重要的农业生产资料, 在保障农业生产率和农民增收等方面贡献显著。然而伴随农药使用量的增加, 农药不合理、不规范使用造成的农药残留问题对人类健康、环境质量和农业可持续发展的影响不容忽视, 农药残留降解技术是农产品降残降毒的一个重要研究领域。本文综述了目前植物源农产品中残留农药的降解技术研究概况, 主要包括生物降解、物理降解、化学降解等技术。其中生物技术主要包括微生物降解、酶降解、基因工程菌降解以及植物调节因子辅助降解等, 物理技术包括超声波降解、吸附去除、电离辐射以及冷等离子体降解等, 化学技术则包括光化学降解、氧化分解以及电化学技术等, 这些技术为解决农产品和环境中药残留问题提供了科学基础和理论支撑。本文对上述技术的发展和前景进行了展望, 为后续技术的优化和推广提供合理参考。

关键词: 农药残留; 降解技术; 农产品; 生物降解

Advanced technologies for pesticide removal from plant-derived agricultural products

ZHA Cheng-Min^{1,2#}, WANG Xin-Ru^{2#}, QIN Yu-Jie², LUO Feng-Jian²,
ZHOU Li^{2*}, WANG Guo-Chang^{1*}

(1. School of Resources and Environment, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;
2. Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

ABSTRACT: As an important agricultural production material, pesticide contributes a lot to agricultural productivity and rural income. However, with the increase of the use of pesticides, the impact of pesticide residues caused by irrational and irregular use of pesticides on human health, environmental quality and sustainable agricultural development cannot be ignored. The degradation technology of pesticide residues is an important research field for the reduction of residues and toxicity of agricultural products. This paper reviewed the degradation technologies of pesticide residues in agricultural products of plant origin, including biodegradation, physical degradation, chemical

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1600803)、国家自然科学基金项目(32001950)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFD1600803), and the National Natural Science Foundation of China (32001950)

#查成敏、王新茹为共同第一作者

#ZHA Cheng-Min and WANG Xin-Ru are Co-first Author

*通信作者: 周利, 研究员, 主要研究方向为茶叶质量安全。E-mail: lizhou@tricaas.com

王国昌, 副教授, 主要研究方向为昆虫生态及害虫综合治理。E-mail: wgchslbh@163.com

*Corresponding author: ZHOU Li, Professor, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou, Zhejiang Province, 310008, China. E-mail: lizhou@tricaas.com

WANG Guo-Chang, Associate Professor, School of Resources and Environment, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan Province, 453003, China. E-mail: wgchslbh@163.com

degradation and so on. Among them, biotechnology mainly includes microbial degradation, enzyme degradation, genetically engineered bacteria degradation and plant regulatory factor assisted degradation, etc.. Physical technology includes ultrasonic degradation, adsorption removal, ionizing radiation and cold plasma degradation, etc.. Chemical technology includes photochemical degradation, oxidative decomposition and electrochemical technology, etc.. These technologies provide a scientific basis and theoretical support for solving the problem of pesticide residues in agricultural products and the environment. This paper prospected the development and application prospects of the above technologies, which provides a reasonable reference for the optimization and popularization of the subsequent technologies.

KEY WORDS: pesticide residue; degradation technology; agricultural products; biodegradation

0 引言

农药作为农业生产中重要的病虫害防治工具,在确保农业稳产增产、提升农产品质量和改善农民生活水平方面发挥着至关重要的作用。根据联合国粮食及农业组织(Food and Agriculture Organization, FAO)的数据,美国是2020年最大的农药使用国,然后是巴西、中国、阿根廷、俄罗斯联邦、加拿大、法国、澳大利亚、印度和意大利^[1]。中国是农业大国,在农药使用方面位居前列。根据中国农药网发布的数据,2020年全球农药使用量为2661124.23 t,中国的总农药使用量(包括香港、澳门和台湾)达到273375.75 t,其中大陆地区使用了262700 t,占据全球农药总使用量的约10%。然而,不科学、不合理的农药使用也带来了农药残留问题^[2]。农药残留指的是在农药施用后,残留在生物体、环境和农产品中的部分物质^[3],这些物质包括转化产物、代谢物和杂质等^[4]。在我国2021—2022年各省(市、区)市场监督管理部门对蔬菜水果中农药残留监测检出情况报道,蔬菜中农药残留总的超标率为5.09%,其中豆类蔬菜超标率最高(24.93%),其余依次是鳞茎类(22.39%)、根茎类和薯芋类(8.53%)、叶菜类(6.91%)、瓜果类(4.29%)及茄果类蔬菜(3%)^[5]。农药残留对生物体、环境和农作物的负面影响日益凸显,农药的自然分解显然已无法满足人类和环境的安全需求,因此,农药残留的降解技术研究对保障农产品质量和安全及环境污染修复等具有重要意义。

农药的种类繁多,根据防治对象可分为杀虫剂(包括新烟碱类、有机磷类、拟除虫菊酯类等)、杀菌剂(三唑类和有机硫类等)及除草剂(磺酰脲类等)^[6]。不同类型的农药在化学结构、理化性质、使用方法和使用时间上存在显著差异,其降解方式也随之而异。目前农药的降解技术主要包括生物降解、物理降解和化学降解^[7]。在生物技术方面,涵盖了微生物降解、酶降解、基因工程菌降解以及植物调节因子辅助降解等多种方法。物理技术包括了超声波降解、吸附去除、电离辐射以及冷等离子体降解等。而化学技术则包括光化学、氧化分解以及电化学技术等。本文重点就

以上技术在植物源农产品中农药残留降解方面的应用进行了综述,并对其应用前景进行了展望,为该领域技术的创新、优化和推广提供了参考。

1 生物降解

生物降解是指通过生物(包括各种微生物及植物)的作用将农药分解成小分子进而使其失去活性且被植物吸收利用,达到降解的目的^[2]。生物降解具有低成本、高效率、低风险、对环境友好等优点,被认为是环境污染治理最有效的、最可行的和最可靠的方法,但对环境条件要求较高。

1.1 微生物降解

微生物降解是在一系列选择、分离、富集、筛选和培养具有降解能力的菌株后将剧毒化合物转化为毒性较小的化合物的过程。微生物能够利用农药作为磷源、氮源或碳源,以有机磷农药为例,其作用位点主要是农药中的P-O键、P-S键、P-N键,使其断裂降解生成CO₂、H₂O等无毒无害无机物以达到降解目的^[8-9]。微生物同时具有物种、生理和遗传的多样性,以土壤基质为例,土壤微生物降解农药的主要途径是矿化途径和共代谢途径^[10]。细菌、真菌和放线菌是转化和降解农药的主要微生物类群^[11],对于浓度较低的污染物来说,此方法比物理方法简单同时也更加实用、环保^[3]。

目前针对农药的微生物降解技术已有大量研究报道,黄篮状菌 LZM1、苍白杆菌 ZWS16、科氏葡萄球菌属 ZWS13、路德维希杆菌 CE-1、枯草芽孢杆菌 LXL-7、荧光假单胞菌 SG-1 型等微生物菌株被证实可以几乎完全降解磺酰脲类除草剂,比如荧光假单胞菌 SG-1 型在28℃下培养1 d对的烟嘧磺隆降解率达77.5%^[11]。CHEN等^[12]首次从大豆根瘤分离的中华根瘤菌属(*Sinorhizobium* sp.) W16能够降解氟磺胺草醚,该菌株在7 d内对质量浓度为5 mg/L的氟磺胺草醚降解率为69%。除了除草剂外,有机磷农药的微生物降解亦有大量研究报道,例如张帆等^[13]从受毒死蜱污染的水稻中成功分离出嗜水气单胞菌(*Aeromonas hydrophila*),可显著降低水稻植株中的毒死蜱含量

(58.3%)。有研究发现真菌聚多曲霉(*Aspergillus sydowii*) CBMAI 935 在 30 d 内将对初始质量浓度为 50 mg/L 农药浓度的毒死蜱、甲基对硫磷和丙虫磷的降解率可达 32%、80% 和 52%^[14]。FANG 等^[15]发现活性污泥中南通嗜铜菌 X1T, 这种菌可以降解丙溴磷, 菌株 X1T 在 48 h 内对 20 mg/L 的丙溴磷的降解率为 88.82%。在杀菌剂中 LIANG 等^[16]从长期施用百菌清的土壤中分离到一株高效降解百菌清的菌株 (*Ochrobactrum* sp.) CTN-11, 该菌可在无其他碳源的情况下, 48 h 内将 50 mg/L 的百菌清完全降解。KUMAR 等^[17]发现一种恶臭假单胞菌菌株 T7, 菌株 T7 利用多效唑作为碳源, 在 15 d 内降解约 98.3% 的多效唑。上述报道大多数为单一菌株对单种农药的降解, 但单一菌株降解农药的效率可能会受到诸多因素影响, 采用多菌株联用体系可以提高降解效率并增加降解稳定性。例如王锐等^[18]发现能够降解有机磷农药敌百虫的菌株假单胞菌属(MD-1)、节杆菌属(MD-2)、青霉菌属(MD-3)联合使用比单一菌株降解效果好, 在 24 h 时三者结合降解率达 93%, 相对比单一菌株效果更明显, 陈少华等^[19]将枝孢菌(*Cladosporium* sp. HU)和芽孢杆菌(*Bacillus* sp. ZH)两者结合发现可以对氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯有降解作用分别达到 97.5%、94.3%、96.6%, 相比单一使用菌株分别增加了 23.6%、12.0%、17.9%(枝孢菌)和 56.9%、15.9%、14.1%(芽孢杆菌)。同一菌株对不同农药的降解研究较为稀少, 但我国农产品多呈现农药多残留的特点, 因此对于此方面还有待深入探究。

1.2 酶降解

酶降解是在酶的作用下, 有机物分子中的化学键被破坏而发生的降解反应。水解酶、氧化酶、脱氢酶和异构酶等是已报道降解农药残留最多的酶^[20], 其中脱氢酶、水解酶和脱氢氯化酶是有机氯农药降解中最重要的几种酶。酶降解技术的效果与酶的来源、酶的形式密切相关, 且对反应条件如水解反应的温度、pH 等的要求相对较高^[21], 例如, SHAH 等^[22]研究发现黑曲霉 NCIM 563 在发酵过程中产生一种植酸酶, 其在 pH 7.0、35°C 条件下对毒死蜱的降解率为 72%, 而在 50°C 下降解率可以达到 91%。梁卫驱等^[23]研究发现菊酯类农药降解酶 Est825 在最适使用活力浓度 (120 U/mL) 和最适使用温度 (32~37°C) 范围对氰戊菊酯、三氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯的降解率分别为 71.65%、76.61%、69.42% 和 77.22%。由于酶技术对反应条件要求较高, 因此为了提高酶对复杂环境的适应性和酶活的稳定性, 固定化酶技术被开发应用, 该技术主要是将游离酶限制在酶载体上, 可以反复连续使用。例如, CHEN 等^[24]研究花生壳或小麦秸秆载体固定化漆酶对异丙隆, 阿特拉津等 9 种农药的降解效果, 发现花生壳固定化漆酶和小麦秸秆固定化漆酶 7 d 内最大降解率分别为 20.9%~92.9% 和 14.7%~92.0%。白俊岩等^[25]报道有机磷水解酶在最佳条件下(酶浓度为 1:1000、pH 为 8、降解温度为 37°C、降解时间

为 10 min)对 1、5、10 $\mu\text{g/mL}$ 甲基对硫磷的降解率均达到 98% 以上。利用酶降解农药残留是最具有潜力的方法, 共生或单一微生物对农药的降解作用都是在酶参与下完成的。

1.3 基因工程菌降解

针对复合型农药污染, 需要能够同时降解多种农药残留的菌株, 人工改良基因制造多功能工程菌便能满足这一需求。利用生物技术构建的基因工程菌, 具备生长繁殖迅速、絮凝性好和高降解活性的特征, 同时具有混合菌的功能, 也有纯培养菌株营养要求单一、易于调控、生理代谢稳定的优点。谢珊等^[26]利用基因工程菌 BL21 快速、高效地降解废水中高浓度有机磷混合农药, 10 min 内对对硫磷和甲基对硫磷的降解率高达 98%, 对敌敌畏和丙溴磷降解率分别达 88% 和 75%。XU 等^[27]研究发现通过对大肠杆菌进行设计, 可以获得一种对硝基苯酚有降解功能的菌株 BL-PNP, 其在高浓度情况下具有较短的滞后期和较快的降解速度, 在硝基苯酚初始浓度为 8 mmol/L 和 24 mmol/L 时分别在 1 h 和 5 h 内可完全降解。目前, 科研工作者已经分离筛选了大量降解农药的微生物, 通过基因工程技术将表达高效降解农药的酶的基因构建到载体中, 经过转化获得工程菌来提高降解作用, 开辟了应用微生物法去除农药的新途径。

1.4 植物调节因子辅助降解

哺乳动物中外源药物的解毒机制已得到了广泛的研究, 植物中农药等外源有毒化合物的代谢解毒机制在最近几年成为热点^[28]。植物对农药的代谢解毒过程通常分为 3 个阶段, 第 1 阶段涉及细胞色素 P450 酶(CYP450)、还原酶、过氧化物酶和羧酸酯酶等酶催化介导的 I 相代谢, 生成极性更强的代谢产物; 第 2 阶段农药或 I 相产物与葡萄糖、谷胱甘肽(glutathione, GSH)等小分子结合生成低毒或无毒的水溶性轭合物; 第 3 阶段这些代谢物被运输储存在液泡、质外体中或彻底降解为 H_2O 、 CO_2 排出体外^[29-31]。植物激素具有促进和调控植物生理等特殊功能, 实用经济且对环境无害, 在农业领域广泛应用^[32]。近年来多种植物激素等被报道可上调农药代谢相关基因和酶的活性, 从而促进农药的降解。

油菜素内酯(epibrassinolide, BR)是一类参与调控植物生长、发育和胁迫反应的植物激素^[33]。24-表油菜素内酯(24-epibrassinolide, EBR)与油菜素内酯属于同分异构体。XIA 等^[31]研究表明施用 EBR 可以显著降低植物体内氯氰菊酯、百菌清、多菌灵的残留量, 与对照相比残留量分别降低了 35%、34% 和 50% 以上。SHARMA 等^[34]研究表明 EBR 有效降低了芥菜的氧化应激, 且使得芥菜叶片中吡虫啉的残留量下降 60.17%。此外, 茉莉酸(jasmonic acid, JA)和茉莉酸甲酯(methyl jasmonate, MeJA)亦可通过上调植物的 CYP450、谷胱甘肽-S-转移酶(glutathione-S-transferase,

GST)等的表达来促进农药的代谢^[35-36],并通过过表达水稻JA信号通路的重要受体蛋白OsCOI1a证实了JA在促进农药脱烷基化和糖基化代谢过程中的重要调控作用^[35]。水杨酸(salicylic acid, SA)是一种酚类化合物,通过抑制或激活酶促抗氧化系统,从而控制植物在生物或非生物胁迫下活性氧(reactive oxygen species, ROS)的产生^[37]。LU等^[38]报道了SA可通过上调小麦II相糖基转移酶相关基因的表达和酶活力,增加了异丙隆降解产物尤其是糖基化产物产物的丰度,从而加速农药的代谢降解,异丙隆在小麦根中的残留减少了64.4%,地上部减少29.9%。LIU等^[39]通过水培实验发现不同浓度SA对黄瓜上噻虫胺、吡虫啉和苯醚甲环唑的植物毒性具有缓解效果,在SA用量为10 mg/L时,根中噻虫胺、吡虫啉和苯醚甲环唑的质量浓度对比CK显著降低56%、46%和40%。褪黑素(melatonin, MT)作为一种重要的信号分子,广泛存在于动物、植物及微生物体内,有助于增强植物光合作用、生长、种子萌发以及对多种生物和非生物胁迫的耐受^[40-41]。MT的解毒作用主要是由于MT激活了植株的抗氧化系统,提高植株的抗氧化能力^[42],有研究表明在外源施用MT后,活性氧和脂质过氧化物等物质水平显著降低,增加了叶片光合作用、抗氧化酶活性、谷胱甘肽积累、谷胱甘肽还原酶和GST的活性等^[43-46]。陈秋森等^[47]研究经MT预处理后,菜用大豆叶片中百菌清残留量为单独农药处理的56%,多菌灵残留量为单独农药处理的84%。PENG等^[43]研究发现MT可上调CYP724B2, GST以及ABC相关基因的表达及解毒酶活性,显著减少番茄植株中41%百菌清的残留。BR、JA、SA以及MT等植物激素在植物体内可清除植物体内的活性氧,缓解农药对植物的细胞损伤,还可以诱导解毒相关基因的表达,从而提高解毒酶活性,促进农药的降解。

2 物理降解

物理降解技术是指利用物理技术破坏化合物结构,从而实现农药的降解,主要包括超声波技术、吸附去除技术、电离辐射技术以及冷等离子体技术等^[48]。其优点在于操作简便,但大多技术只能作用于农产品表面。

2.1 超声波降解

超声波降解有机物质的原理是:在超声波的强大负压作用下,产生空化现象,分子间的引力很容易被打断,然后在声波正压的作用下迅速崩溃,该过程在纳秒至微秒即可完成。伴随产生的高温高压且强烈的微射流使有机物化学键断裂,引起化合物分解。超声波消除农药的效率与超声特性(频率和强度)、环境条件(pH和温度)和农药的分子结构有关^[49-51]。该方法操作时间短、简便、高效,在去除农药残留方面有较大的优势。

超声波技术在单独使用及与其他技术相结合在降解

农药方面已经取得较多成果。ZHU等^[52]利用超声波在28 kHz, 20°C、10 min条件下对白菜中百菌清、吡虫啉和多菌灵进行处理,3种农药分别降解了13.87~74.86%、21.74%~45.68%和5.12%~24.63%。ALI等^[53]研究发现在600 W下超声40 min可显著减少菠菜汁中百菌清残留量,同时高强度超声处理还显著提高了菠菜汁中酚类、叶绿素和花青素的生物利用度以及抗氧化活性。在于其他技术结合使用时,例如YUAN等^[54]研究超声波与臭氧结合处理对小白菜中敌百虫和辛硫磷与两个单独使用相比,联合处理对敌百虫的去除率分别提高了121%和347%,对辛硫磷的去除率分别提高了159%和367%,FAN等^[55]报道了超声波和O₃联合使用60 min(超声:25 kHz, 500 W, O₃:流速75 mg/min)对生菜中甲胺磷和敌敌畏的降解率为79.76%、68.02%,相对于单一O₃处理(65.58%、54.64%)和单一超声处理(低于50%)效果好。

2.2 吸附去除

物理吸附是指通过吸附作用将农药转移、吸附从而去除。目前常用的吸附剂主要有活性炭、生物炭、纤维素等。活性炭是一种多孔的碳质材料,比表面积大、孔隙结构发达、化学性质稳定且吸附性强,是去除有毒有机物优先选取的材料。吸附法具有操作简便、成本低等优点。闫蕾等^[56]研究发现在颗粒性活性炭2 g/L, 4-氯酚的初始质量浓度为100 mg/L的条件下吸附120 min达吸附平衡,平衡后水中4-氯酚去除率可达96%。生物炭是由废弃生物质原料制备的富炭产物,由于生物炭的经济性、可再生性和环境亲和性,生物炭净化被认为是解决环境或液体样本有机污染物问题的有效方法之一。YOU等^[57]使用42 d的盆栽实验研究了土壤中生物炭(BC450)对韭菜吸收噻虫啉的影响效果,结果表明BC450的添加分别降低了噻虫啉(22.8%)和噻虫胺(37.6%)的吸收量。纤维素是一种储量丰富的天然高分子材料,属于可再生资源,有着良好的结构特征。纤维素吸附剂是一种环保吸附剂,可降解,不会造成二次污染且来源广泛,成本低^[58]。ZHU等^[59]对碳化细菌纤维素(carbonized bacterial cellulose, CBC)进行改性,以提高其吸附性能。其中水合肼处理的CBC吸附效果最好,对4种农药(噻虫啉、甲基嘧啶磷、水胺硫磷、三唑磷)在茶汤中的去除效率超过70%。

2.3 电离辐射降解

电离辐射主要是通过高能射线产生能量,使化学键断裂,将大分子降解成小分子^[60]。电离辐射属于冷处理技术,具有安全、节能的特点^[61]。目前电离辐射降解技术在废水中的应用与研究较多,对于农药降解的报道较为有限。黄志勇等^[62]研究发现,当电离辐射的辐照剂量为4 kGy时,鲜茶联苯菊酯残留量比对照下降了39.63%,干茶比对照下降了37.36%。陈梅红等^[63]研究枸杞中溴氰菊酯在辐照量

15~20 kGy 时的降解率达 85%; 甲基对硫磷在辐照量 5~10 kGy 时的降解率为 30%。BASFAR 等^[64]研究了电离辐射对污染水中二嗪农残留的去除效率, 结果表明在 4.79 kGy/h 的剂量下, 1.5~5.6 kGy 的辐照剂量可降解 90%的二嗪农。CHEN 等^[65]利用电离辐射降解磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX)溶液, 当辐射剂量为 1.0 kGy 时, SMX 的降解率达到 96.6%, 吸收剂量进一步增加大于 1.5 kGy, SMX 可以完全降解。不同的辐射剂量对农药均有一定程度的降解作用, 辐射不仅具有促进农残降解的效果, 而且也有促进品质提升的相关报道, 比如黄志勇等^[62]研究报道辐射对绿茶内含成分茶多酚、水浸出物、咖啡碱、氨基酸总量无显著影响, 还可以杀灭绿茶中的大肠杆菌、致病菌等有害微生物, 明显降低菌落总数, 有效改善绿茶品质。辐射降解技术有降解率高, 无二次污染的优点, 可将其他方法难降解的有机物降解成无毒的无机物, 因此越来越受到人们的重视。

2.4 冷等离子体降解

冷等离子体是一种电离气体(物质的第 4 种状态), 包括紫外线辐射和许多反应性物质, 即自由基、离子和电子^[66-68], 是一种新的物理技术。有文献报道过该技术应用于食品中农药的降解^[69], 在农药降解中, 等离子体以带电粒子为主, 受外加电场的影响, 具有独特的光、热和电等物理性质, 可以破坏农药的自身结构, 达到降解农药残留的目的^[70-71]。PANDISELVAM 等^[72]利用高压介质阻挡放电等离子体反应器, 经 8 min 和 80 kV 等离子体处理后, 马拉硫磷、水中硫丹和敌敌畏农药的残留分别降低 69.62%、57.71%和 78.98%; 80 kV 冷等离子体处理蓝莓果实 5 min, 在不改变果实颜色和硬度的情况下, 有效降解了 75.62%的吡虫啉和 80.18%的苯硫醚残留。

3 化学降解

化学降解法的实质是利用化学反应的原理使农药分子结构破坏, 从而实现降解, 但在降解过程中有降解产物生成, 容易造成二次污染。主要包括光化学降解、氧化分解、电化学技术等。

3.1 光化学降解

农药光化学降解是农药在光的作用下发生的降解过程, 光源包括太阳光、紫外光等。光化学降解主要包括 3 种: (1)直接光解, 指有机物分子吸收光能后进一步发生的分解反应; (2)间接光解, 指由光敏剂物质先吸收光能, 然后将能量转移给有机化合物, 使其发生分解; (3)氧化光解, 天然物质被辐照而产生自由基或纯态氧等中间体, 中间体与化合物作用生成转化产物^[73]。不同光源对残留农药的降解均有报道, 例如 ZHENG 等^[74]研究报道了紫外(ultraviolet, UV)光照射(650 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)对茶汤中吡虫啉和啉虫脒的降解作用, 照射后吡虫啉的最大去除率为 75.2%, 啉虫脒为

17.6%。刘新社等^[75]设计了紫外线降解农药的设备, 苹果和梨在 253.7 nm 处、强度为 2224 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下, 处理 1 min, 乐果的降解率分别为 57.40%和 60.12%。除紫外光外, 高压汞灯也是常见的光源之一, 鞠铭炜^[76]研究发现在高压汞灯照射 24 h 后, 多菌灵的降解率达到 48.18%, 降解速率随着温度的升高而加快, 且在 40°C 时多菌灵的降解最快, 半衰期缩短至 7.47 h, 降解速率达到 92.9%。游泳等^[77]研究了高压汞灯(300 W)和白炽灯(200 W)分别对上海青中乐果的降解效果, 处理时间为 50 min, 乐果在上海青的去除率分别为 70.22%、57.81%。BAE 等^[78]研究了紫外、臭氧和光化学高级氧化(advanced oxidation process, AOP)对干辣椒采收后农药残留的降解效果, 发现 AOP 可降低 97%的农药残留, 优于单独的紫外或臭氧处理, 采用 AOP 联合臭氧处理, 可以在不显著降低辣椒品质的前提下减少农药残留。光化学降解在实验室内研究效果较高, 但在田间实验操作不易, 还需加强在田间的应用。近年来, TiO_2 、 ZnO 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等各种催化剂被报道应用于光催化降解有机污染物, 其中, TiO_2 以其稳定性、经济型和低度性是最为常用的一种光催化剂, 不仅可以增强光解过程还可以允许非光活性化合物的降解^[79], 矿化作用是 TiO_2 降解农药的主要作用途径, 在光子的激发下, 农药分子彻底降解为 H_2O 、 CO_2 和无机离子, 无二次污染^[80]。阳海等^[81]在用 TiO_2 光催化 100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 克百威时, 催化剂用量为 1.0 g/L, 降解 90 min, 克百威的去除率约为 95%左右。HADEI 等^[82]表明在最佳条件下, TiO_2 质量浓度为 466.7 mg/L, 去除 21.4 mg/L 氯吡啶, 时间分别为 3.2 h 和 2.4 h 时, 降解率分别为 74.6%和 93.3%。光解是农药重要的非生物降解途径, 也是一种相对经济的降解方法。

3.2 氧化分解降解

氧化分解是利用氧化反应来降解农药, 主要包括臭氧、过氧化氢、过碳酸钠、次氯酸盐、高锰酸盐等^[83]。臭氧氧化能力强, 是比氧气更强的氧化剂, 臭氧反应后的产物是氧气, 不会造成二次污染。臭氧与过氧化氢单独使用效率低, 利用率低, 但两者相加使用有更强的氧化能力。NÉLIEU 等^[84]研究表明在过氧化氢存在下的臭氧处理可使水中的阿特拉津降解 44%~55%, 并发现最终产物为三聚氰胺(ammeline)。ACERO 等^[85]亦发现 O_3 和 H_2O_2 一起使用与单独使用 O_3 相比, 可以显著加快阿特拉津的降解速度, 当臭氧剂量为 2 mg/L 时, 常规臭氧氧化需要 30 min 才能达到 60%的降解, 而当 0.8 mg/L 的 H_2O_2 与 2 mg/L 的臭氧剂量联合使用时, 只需 2 min 即可, 发现降解产物 ATRA、CDIT、CDET、CDAT、脱乙基阿特拉津(deethylatrazine, DEA), 脱异丙基阿特拉津(deisopropylatrazine, DIA), 脱乙基去异丙基拉嗪(deethyldeisopropylatrazine, DEDIA)。LIU 等^[86]对 4 种农药(二嗪磷、马拉硫磷、精异丙甲草胺和西维

因)在不同 pH (4.0、7.0 和 10.0)条件下采用高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化氢和光照氧化(UV254)等处理方法的降解效果进行了研究,结果表明,UV 光照氧化对 4 种农药均有一定程度的降解效果;高锰酸钾对西维因和马拉硫磷在碱性条件下的降解效果较好,反应 20 min 时降解率分别为 97% 和 84%;在酸性条件下,次氯酸钠与马拉硫磷反应 10 min 时,其降解率即接近 100%,在碱性条件下,次氯酸钠与二嗪磷氧化反应 180 min 时的降解率达 90%以上;过氧化氢在中性和酸性条件下对二嗪磷具有一定的降解效果,反应 180 min 时降解率分别达 56%和 42%。可见,不同氧化方式对同一农药的降解效果不同,pH 等试验条件对降解效果亦有重要影响。氧化分解技术的不确定性之一在于农药在该条件下的降解产物毒性问题,存在生成高毒产物而引入更高风险的可能性,是该技术的限制之一,需要进一步研究和明确。

3.3 电化学降解

电化学技术主要原理是对含有农药的样品施加电压时,它会引发氧化还原反应^[87-88],进而将大分子污染物降解为小分子,具有通用性、环境相容性、可控性和成本效益相容性等独特优势^[89]。

电化学技术主要包括包括微电解、电絮凝、电催化氧化和电芬顿等技术。上述技术单独或联合应用的研究均有报道,例如 REN 等^[90]通过电氧化法采用不锈钢网作为电极材料,60 min 内对毒死蜱降解率达 72.8%。TRAN 等^[91]利用电芬顿技术,173 min 内实现 95%的草甘膦去除率。在光电催化法中,半导体光催化材料是光电化学的主要条件,主要有 TiO₂、ZnO 等,例如方涛等^[92]采用凝胶-溶胶法制备了泡沫镍负载 TiO₂ (TiO₂/Ni)电极,用 NaCl 溶液为电解质溶液、pH 为 6.0、电流密度为 2.5 mA/cm²、时间为 120 min 时进行反应,敌百虫的去除率达 80.3%。XU 等^[93]利用固定化过氧化物酶通过电酶法催化氧化双酚 A,对其去除率达 80.3%。YARI 等^[94]研究了电化学工艺对水溶液中吡虫啉的去除效果,在最优工艺条件下,对吡虫啉的最高去除率达到 99.69%。DOLATABADI 等^[95]利用修饰的 Bi-PbO₂ 电极,通过阳极氧化法评价了对杀螟硫磷、氟乐灵和百菌清的降解效果及相应的降解途径,结果表明在最佳条件下,3 种农药的最大降解率高达 99.7%、100%和 100%。此外,电化学技术与其他技术联合应用的研究亦有报道,例如 RANGEL-PERAZA 等^[96]研究过氧化物-电凝和光催化处理去除马拉硫磷,结果表明在 40~96 min 内马拉硫磷的去除率为 80%~240%。

化学方法降解有降解速度快、靶向性强、操作要求不高且条件易于控制的优点,但由于不完全反应或降解产物毒性等因素会带来二次污染,因此化学方法逐渐被生物方法所替代。

4 结束语

伴随着现代生物技术的发展以及人们对食品安全和环境健康的重视,农药降解技术研究的必要性日益突显。目前的降解技术主要可分为生物降解、物理降解和化学降解,技术模式也是从单一的方式向多种方式联合发展。其中物理降解通常只能作用于植物的表面,化学降解中臭氧、未知降解产物等可能引入健康风险,而相对于物理和化学降解方式,生物降解更加安全、环保和经济,具有较广泛的发展和应用潜力。在目前的研究基础上,该领域的研究还应在以下几方面继续深入:在明确降解效率的基础上,进一步鉴定降解产物,明确降解路径,并对降解产物的毒性进行评价,以综合评价降解技术的安全性;除对农药的降解作用外,还应明确相关技术对作物生长、品质、产量等的影响;很多技术目前仅停留在实验室验证阶段,应进一步开展田间验证,优化应用参数。通过不断研究和应用,农残降解技术方法有望拓展应用于农业、食品、环境等多个领域污染修复,前景广阔,将会为食品安全及农业和环境可持续发展做出贡献。

参考文献

- [1] KAUR R, SINGH D, KUMARI A, *et al.* Pesticide residues degradation strategies in soil and water: A review [J]. *Inter J Environ Sci Technol*, 2023, 20: 3537-3560.
- [2] 吴俊,邱美玉,于传善,等. 农药残留现状及不同处理方式去除果蔬中农药残留的研究进展[J]. *农药科学与管理*, 2023, 44(3): 34-40, 57.
- [3] WU J, QIU MY, YU CS, *et al.* Research progress of pesticide residue biodegradation agents [J]. *Pestic Sci Admin*, 2023, 44(3): 34-40, 57.
- [4] 王岩,彭强,赵小明,等. 生物降解农药残留的研究进展[J]. *中国农学通报*, 2021, 37(18): 117-124.
- [5] WANG Y, PENG Q, ZHAO XM, *et al.* Pesticide residues biodegradation: Research progress [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2021, 37(18): 117-124.
- [6] CHAUDHARI YS, KUMAR P, SONI S, *et al.* An inclusive outlook on the fate and persistence of pesticides in the environment and integrated eco-technologies for their degradation [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2023, 466: 116449.
- [7] 曾静,乔雄梧. 我国近年蔬菜水果中农药残留超标状况浅析[J]. *农药学报*, 2023, 25(6): 1206-1221.
- [8] ZENG J, QIAO XW. A brief analysis of pesticide residues exceeding maximum residue limits in vegetables and fruits in China [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2023, 25(6): 1206-1221.
- [9] 焦美娟,林文星,马鹏生,等. 农药残留生物降解剂的研究进展[J]. *北方园艺*, 2021, (13): 141-147.
- [10] JIAO MJ, LIN WX, MA PS, *et al.* Research progress of pesticide residue biodegradation agents [J]. *North Hortic*, 2021, (13): 141-147.
- [11] 姜城焰,刘睿,刘立恒. 农药废水处理研究进展[J]. *轻工科技*, 2021, 37(1): 88-91.
- [12] JIANG CY, LIU R, LIU LH. Research progress on pesticide wastewater treatment [J]. *Guangxi J Light Ind*, 2021, 37(1): 88-91.
- [13] 魏语宁,刘春光,付海燕,等. 有机磷类农药微生物修复研究进展[J]. *中国农学通报*, 2022, 38(12): 131-137.
- [14] WEI YN, LIU CG, FU HY, *et al.* Advance in microbial remediation of organophosphorus pesticide pollution [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2022,

- 38(12): 131–137.
- [9] CYCOŃ M, PIOTROWSKA-SEGET Z. Pyrethroid-degrading microorganisms and their potential for the bioremediation of contaminated soils: A review [J]. *Front Microbiol*, 2016, 7: 1463.
- [10] 李磊, 胡海燕, 田菲菲. 二苯醚类除草剂的微生物降解研究进展[J]. *微生物学通报*, 2023, 50(12): 5588–5603.
- LI L, HU HY, TIAN FF. Research progress in microbial degradation of diphenyl ether herbicides [J]. *Microbiol China*, 2023, 50(12): 5588–5603.
- [11] GIANFREDA L, RAO MA. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: A review [J]. *Enzyme microbial technol*, 2004, 5(4): 339–354.
- [12] CHEN W, GAO Y, SHI G, *et al*. Enhanced degradation of fomesafen by a rhizobial strain *Sinorhizobium* sp. W16 in symbiotic association with soybean [J]. *Appl Soil Ecol*, 2023, 187: 104847.
- [13] 张帆, 马丽雅, 冯发运, 等. 接种嗜水气单胞菌对水稻降解毒死蜱的影响及作用机制[J]. *农药学报*, 2023, 25(2): 422–434.
- ZHANG F, MA LY, FENG FY, *et al*. Effect and mechanism of inoculation with *Aeromonas hydrophila* on the degradation of chlorpyrifos in rice [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2023, 25(2): 422–434.
- [14] MATÚŠ P, LITTERA P, FARKAS B, *et al*. Review on performance of *Aspergillus* and *Penicillium* species in biodegradation of organochlorine and organophosphorus pesticides [J]. *Microorganisms*, 2023, 11(6): 1485.
- [15] FANG LC, ZHOU YJ, CHEN TM, *et al*. Efficient biodegradation characteristics and detoxification pathway of organophosphorus insecticide profenofos via *Cupriavidus nantongensis* X1T and enzyme OpdB [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 862: 160782.
- [16] LIANG B, LI R, JIANG D, *et al*. Hydrolytic dechlorination of chlorothalonil by *Ochrobactrum* sp. CTN-11 isolated from a chlorothalonil-contaminated soil [J]. *Curr Microbiol*, 2010, 61: 226–233.
- [17] KUMAR G, LAL S, BHATT P, *et al*. Mechanisms and kinetics for the degradation of paclobutrazol and biocontrol action of a novel *Pseudomonas putida* strain T7 [J]. *Pestic Biochem Phys*, 2021, 175: 104846.
- [18] 王锐, 曾祥羽. 有机磷农药敌百虫多菌株复合系降解菌的降解特性研究[J]. *生物技术世界*, 2012, (4): 6–7.
- WANG R, ZENG XY. Character of organophosphorus pesticide trichlorphon- degrading bacterial strain multiplexed system [J]. *Biotech World*, 2012, (4): 6–7.
- [19] 陈少华, 赖开平, 胡美英, 等. 复合菌株降解拟除虫菊酯农药的研究[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2011, 39(6): 165–172.
- CHEN SH, LAI KP, HU MY, *et al*. Studies on two mixed strains for pyrethroids degradation [J]. *J Northwest Sci-Tech Univ Agric For*, 2011, 39(6): 165–172.
- [20] BOSE S, KUMAR PS, VO DVN, *et al*. Microbial degradation of recalcitrant pesticides: A review [J]. *Environ Chem Lett*, 2021, 19: 3209–3228.
- [21] 徐斐, 赵洁, 曹慧, 等. 拟除虫菊酯类农药的酶水解研究进展[J]. *东北农业大学学报*, 2012, 43(7): 1–5.
- XU F, ZHAO J, CAO H, *et al*. Degradation of pyrethroid insecticides catalyzed by enzymes [J]. *J North Agric Univ*, 2012, 43(7): 1–5.
- [22] SHAH PC, KUMAR VR, DASTAGER SG, *et al*. Phytase production by *Aspergillus niger* NCIM 563 for a novel application to degrade organophosphorus pesticides [J]. *AMB Express*, 2017, 7(1): 1–11.
- [23] 梁卫驱, 黄皓, 李艳芳, 等. 菊酯类农药降解酶Est825的降解效果及安全性评价初报[J]. *广东农业科学*, 2014, 41(5): 130–133.
- LIANG WQ, HUANG H, LI YF, *et al*. Degradation efficiency and security evaluation of pyrethroid hydrolase Est825 [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2014, 41(5): 130–133.
- [24] CHEN X, ZHOU Q, LIU F, *et al*. Removal of nine pesticide residues from water and soil by biosorption coupled with degradation on biosorbent immobilized laccase [J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 49–56.
- [25] 白俊岩, 高慢慢, 孙磊, 等. 有机磷水解酶对甲基对硫磷的快速降解及检测[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(4): 186–191.
- BAI JY, GAO MM, SUN L, *et al*. Rapid degradation and detection of methyl parathion by organophosphorus hydrolase [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2020, 48(4): 186–191.
- [26] 谢珊, 刘俊新, 李琳, 等. 利用基因工程菌 BL21 处理有机磷混合农药废水的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, (7): 869–874.
- XIE S, LIU JX, LI L, *et al*. Degradation of organophosphorus pesticides mixtures using genetically engineered *Escherichia* [J]. *Chin J Environ Eng*, 2008, (7): 869–874.
- [27] XU J, WANG B, ZHANG W, *et al*. Biodegradation of p-nitrophenol by engineered strain [J]. *AMB Express*, 2021, 11(1): 1–8.
- [28] ZHOU Y, XIA X, YU G, *et al*. Brassinosteroids play a critical role in the regulation of pesticide metabolism in crop plants [J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 9018.
- [29] SHARMA A, THAKUR S, KUMAR V, *et al*. 24-epibrassinolide stimulates imidacloprid detoxification by modulating the gene expression of *Brassica juncea* L [J]. *BMC Plant Biol*, 2017, 17(1): 1–10.
- [30] EDWARDS R, DIXON DP, CUMMINS I, *et al*. New perspectives on the metabolism and detoxification of synthetic compounds in plants [J]. *Org Xenobiotics Plants: Mode Action Ecophysiol*, 2011, 13: 125–148.
- [31] XIA XJ, ZHANG Y, WU JX, *et al*. Brassinosteroids promote metabolism of pesticides in cucumber [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(18): 8406–8413.
- [32] BARBAFIERI M, TASSI E. Brassinosteroids for phytoremediation application [Z]. 2011.
- [33] GUDESBLAT GE, RUSSINOVA E. Plants grow on brassinosteroids [J]. *Curr Opin Plant Biol*, 2011, 14(5): 530–537.
- [34] SHARMA A, BHARDWAJ R, KUMAR V, *et al*. GC-MS studies reveal stimulated pesticide detoxification by brassinolide application in *Brassica juncea* L. plants [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 14518–14525.
- [35] SHARMA A, KUMAR V, YUAN H, *et al*. Jasmonic acid seed treatment stimulates insecticide detoxification in *Brassica juncea* L. [J]. *Front Plant Sci*, 2018, 871: 1609.
- [36] KAYA A, DOGANLAR ZB. Exogenous jasmonic acid induces stress tolerance in tobacco (*Nicotiana tabacum*) exposed to imazapic [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2016, 124: 470–479.
- [37] FATMA F, KAMAL A, SRIVASTAVA A. Exogenous application of salicylic acid mitigates the toxic effect of pesticides in *Vigna radiata* (L.) Wilczek [J]. *J Plant Growth Regul*, 2018, 37: 1185–1194.
- [38] LU YC, ZHANG S, MIAO SS, *et al*. Enhanced degradation of herbicide isoproturon in wheat rhizosphere by salicylic acid [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(1): 92–103.
- [39] LIU T, LI T, ZHANG L, *et al*. Exogenous salicylic acid alleviates the accumulation of pesticides and mitigates pesticide-induced oxidative stress in cucumber plants (*Cucumis sativus* L.) [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2021, 208: 111654.
- [40] ARNAO MB, CANO A, HERNÁNDEZ-RUIZ J. Phyto-melatonin: An unexpected molecule with amazing performances in plants [J]. *J Exp Bot*, 2022, 73(17): 5779–5800.
- [41] YAN Y, SUN S, ZHAO N, *et al*. COMT1 overexpression resulting in increased melatonin biosynthesis contributes to the alleviation of carbendazim phytotoxicity and residues in tomato plants [J]. *Environ Pollut*, 2019, 252: 51–61.
- [42] 吕薇, 李胜男, 冯国军, 等. 外源褪黑素降低黄瓜体内霜霉病残留的生理生化分析[J]. *中国农学通报*, 2022, 38(28): 107–113.

- LV W, LI SN, FENG GJ, *et al.* Physiological and biochemical analysis of exogenous melatonin for reducing propamocarb residues in cucumber [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2022, 38(28): 107–113.
- [43] PENG X, WANG N, SUN S, *et al.* Reactive oxygen species signaling is involved in melatonin-induced reduction of chlorothalonil residue in tomato leaves [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 443: 130212.
- [44] DENG B, XIA C, TIAN S, *et al.* Melatonin reduces pesticide residue, delays senescence, and improves antioxidant nutrient accumulation in postharvest jujube fruit [J]. *Postharvest Biol Technol*, 2021, 173: 111419.
- [45] ROSTAMI S, AZHDARPOOR A, BAGHAPOUR MA, *et al.* The effects of exogenous application of melatonin on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of *Festuca* [J]. *Environ Pollut*, 2021, 274: 116559.
- [46] GIRALDO-ACOSTA M, MARTÍNEZ-ANDÚJAR C, MARTÍNEZ-MELGAREJO PA, *et al.* Protective effect (safener) of melatonin on *Vigna radiata* L. seedlings in the presence of the fungicide copper oxychloride [J]. *J Plant Grow Regul*, 2023, 42(8): 4918–4934.
- [47] 陈秋森, 陈凤琼, 刘汉林, 等. 外源褪黑素对菜用大豆残留百菌清和多菌灵降解的影响[J]. *中国油料作物学报*, 2022, 44(4): 893–900.
CHEN QS, CHEN FQ, LIU HL, *et al.* Effect of exogenous melatonin on degradation of chlorothalonil and carbendazim residues in vegetable soybean [J]. *Chin J Oil Crop Sci*, 2022, 44(4): 893–900.
- [48] 莫紫梅. 黄曲霉毒素 B₁ 降解产物及其安全性评价研究进展[J/OL]. *中国油脂*: 1–12. [2023-11-19]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230329>
MO ZM. Research progress of aflatoxin B₁ degradation products and their safety evaluation [J/OL]. *China Oils Fats*: 1–12. [2023-11-19] <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230329>
- [49] 孙哲. 应用超声波降解乐果的研究[J]. *热带农业工程*, 2020, 44(2): 29–31.
SUN Z. Study on degradation of dimethoate by ultrasonic wave [J]. *Trop Agric Eng*, 2020, 44(2): 29–31.
- [50] YANG Y, SHI J, YANG Y, *et al.* Transformation of sulfamethazine during the chlorination disinfection process: Transformation, kinetics, and toxicology assessment [J]. *J Environ Sci*, 2019, 76: 48–56.
- [51] YUAN S, LI C, ZHANG Y, *et al.* Ultrasound as an emerging technology for the elimination of chemical contaminants in food: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 109: 374–385.
- [52] ZHU YC, ZHANG T, XU D, *et al.* The removal of pesticide residues from pakchoi (*Brassica rape* L. ssp. *chinensis*) by ultrasonic treatment [J]. *Food Control*, 2019, 95: 176–180.
- [53] ALI M, MANZOOR MF, GOKSEN G, *et al.* High-intensity ultrasonication impact on the chlorothalonil fungicide and its reduction pathway in spinach juice [J]. *Ultrason Sonochem*, 2023, 94: 106303.
- [54] YUAN S, YU H, GUO Y, *et al.* Removal of trichlorfon and phoxim from pak choi (*Brassica campestris* ssp. *chinensis*) by combined ultrasonic and ozone treatment and their effects on quality [J]. *J Food Process Eng*, 2023, 46(12): e14458.
- [55] FAN XD, ZHANG WL, XIAO HY, *et al.* Effects of ultrasound combined with ozone on the degradation of organophosphorus pesticide residues on lettuce [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(57): 45622–45630.
- [56] 闫蕾, 安小宁. 去除水相中 4-氯酚的研究进展[J]. *广东化工*, 2013, 40(9): 66–67.
YAN L, AN XN. The research process on removal of p-chlorophenol in aqueous phase [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2013, 40(9): 66–67.
- [57] YOU X, JIANG H, ZHAO M, *et al.* Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 390: 121749.
- [58] 倪海明, 龙世良, 李克贤, 等. 纤维素吸附材料的研究进展[J]. *大众科技*, 2013, 15(7): 99–102.
NI HM, LONG SL, LI KX, *et al.* Research progress of cellulose adsorption materials [J]. *Pop Sci Technol*, 2013, 15(7): 99–102.
- [59] ZHU J, YU J, ZHANG B, *et al.* Hydrophobic-action-driven removal of six organophosphorus pesticides from tea infusion by modified carbonized bacterial cellulose [J]. *Food Chem*, 2023, 412: 135546.
- [60] 杨霞, 荆常亮, 余佳敏, 等. 农药残留降解技术研究现状[J]. *安徽农业科学*, 2023, 51(2): 24–26, 36.
YANG X, JING CL, YU JM, *et al.* Research status and progress of pesticide residue degradation [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2023, 51(2): 24–26, 36.
- [61] 李永才, 毕阳, 葛永红, 等. 电离辐射对果蔬采后病害的控制[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(9): 443–445, 449.
LI YC, BI Y, GE YH, *et al.* Advance in research of ionizing radiations for control of postharvest diseases of fruits and vegetables [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(9): 443–445, 449.
- [62] 黄志勇, 徐宏, 朱运华, 等. 电离辐射在改善绿茶品质中的应用研究[J]. *江西农业学报*, 2010, 22(7): 71–72.
HUANG ZY, XU H, ZHU YH, *et al.* Research on the application of ionizing radiation in improving the quality of green tea [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2010, 22(7): 71–72.
- [63] 陈梅红, 张艳, 程淑华. 电离辐射降解农药残留研究[J]. *宁夏农林科技*, 1999, (2): 45–46.
CHEN MH, ZHANG Y, CHENG SH. Research on the degradation of pesticide residues by ionizing radiation [J]. *Ningxia J Agric Forest Sci Technol*, 1999, (2): 45–46.
- [64] BASFAR AA, MOHAMED KA, AL-ABDULY AJ, *et al.* Degradation of diazinon contaminated waters by ionizing radiation [J]. *Radiat Phys Chem*, 2007, 76(8–9): 1474–1479.
- [65] CHEN H, WANG J. Degradation of sulfamethoxazole by ozonation combined with ionizing radiation [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 407: 124377.
- [66] SRUTHI NU, JOSNA K, PANDISELVAM R, *et al.* Impacts of cold plasma treatment on physicochemical, functional, bioactive, textural, and sensory attributes of food: A comprehensive review [J]. *Food Chem*, 2022, 368: 130809.
- [67] NIVEDITHA A, PANDISELVAM R, PRASATH VA, *et al.* Application of cold plasma and ozone technology for decontamination of *Escherichia coli* in foods—a review [J]. *Food Control*, 2021, 130: 108338.
- [68] SARANGAPANI C, SCALLY L, GULAN M, *et al.* Dissipation of pesticide residues on grapes and strawberries using plasma-activated water [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2020, 13: 1728–1741.
- [69] GAVAHIAN M, MENG-JEN T, KHANEGHAH AM. Emerging techniques in food science: The resistance of chlorpyrifos pesticide pollution against arc and dielectric barrier discharge plasma [J]. *Qual Assur Safe Crop*, 2020, 12(SP1): 9–17.
- [70] 徐毓谦, 马东硕, 孙少忆, 等. 大气压低温等离子体降解苹果表面氟啶虫酰胺残留的研究[J]. *河南农业大学学报*, 2021, 55(2): 321–327.
XU YQ, MA DS, SUN SY, *et al.* Study of fonicamid pesticide residues on apple surface degraded by atmospheric low temperature plasma [J]. *J Henan Agric Univ*, 2021, 55(2): 321–327.
- [71] LESKOVAC A, PETROVIĆ S. Pesticide use and degradation strategies: Food safety, challenges and perspectives [J]. *Foods*, 2023, 12(14): 2709.
- [72] PANDISELVAM R, KAAVYA R, KHANASHYAM AC, *et al.* Research trends and emerging physical processing technologies in mitigation of pesticide residues on various food products [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29(30): 45131–45149.
- [73] 梁菁, 郭正元, 冯丽萍, 等. 农药在环境中光化学降解的影响因素[J].

- 农业环境科学学报, 2007, (S2): 668–673.
- LIANG Q, GUO ZY, FENG LP, *et al.* The influence factors of pesticides photodegradation in the environment [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, (S2): 668–673.
- [74] ZHENG R, YIN T, CHEN Z, *et al.* Degradation of imidacloprid and acetamiprid in tea (*Camellia sinensis*) infusion by ultraviolet light irradiation [J]. *J Environ Sci Health, Part B*, 2023, 58(4): 316–326.
- [75] 刘新社, 简在海, 王吉庆, 等. 紫外线降解水果中农药残留设备的设计与试验[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 355–359.
- LIU XS, JIAN ZH, WANG JQ, *et al.* Design and application of ultraviolet degradation equipment for pesticide residue in fruits [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2011, 27(1): 355–359.
- [76] 鞠铭炜. 土壤中多菌灵的淋溶及光解规律研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2012.
- JU MW. Study on eluviation and photolysis of carbendazim regularity in soil [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2012.
- [77] 游泳, 王长方, 王俊, 等. 上海青残留果乐的去除方法[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2008, (3): 248–252.
- YOU Y, WANG CF, WANG J, *et al.* Removal of dimethoate residues in brassica campestris through different methods [J]. *J Fujian Agric Univ (Nat Sci Ed)*, 2008, (3): 248–252.
- [78] BAE JY, LEE DY, OH KY, *et al.* Photochemical advanced oxidative process treatment effect on the pesticide residues reduction and quality changes in dried red peppers [J]. *Sci Rep*, 2023, 13(1): 4444.
- [79] DÍEZ AM, SANROMÁN MA, PAZOS M. New approaches on the agrochemicals degradation by UV oxidation processes [J]. *Chem Eng J*, 2019, 376: 120026.
- [80] 张伟, 尤奇正, 舒金锴, 等. TiO₂ 型光催化剂在农药废水处理中的应用进展[J]. *湖南城市学院学报(自然科学版)*, 2021, 30(6): 64–68.
- ZHANG W, YOU QZ, SHU JK, *et al.* Application progress of TiO₂ photocatalyst in pesticide wastewater treatment [J]. *J Hunan City Univ (Nat Sci Ed)*, 2021, 30(6): 64–68.
- [81] 阳海, 周硕林, 尹明亮, 等. 克百威光催化降解动力学的研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(1): 82–87.
- YANG H, ZHOU SL, YIN ML, *et al.* Parameters effect on photocatalytic degradation kinetics of carbofuran in TiO₂ aqueous solution [J]. *Chin Environ Sci*, 2013, 33(1): 82–87.
- [82] HADEI M, MESDAGHINIA A, NABIZADEH R, *et al.* A comprehensive systematic review of photocatalytic degradation of pesticides using nano TiO₂ [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 13055–13071.
- [83] 薛瑞峰. 解除果蔬中残留农药的方法探讨[J]. *农业技术与装备*, 2011, (10): 49–51.
- XUE RF. Discussion on the method of removing pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Agric Technol Eq*, 2011, (10): 49–51.
- [84] NÉLIEU S, KERHOAS L, EINHORN J. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(3): 430–437.
- [85] ACERO JL, STEMMLER K, VON GUNTEN U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(4): 591–597.
- [86] LIU K, JINMING D, LIU YC, *et al.* Influences of different oxidation methods on degradation of four commonly used pesticides [J]. *Chin J Environ Eng*, 2017, 11(1): 78–84.
- [87] SAHA C, BHUSHAN M, SINGH LR. Pesticide sensing using electrochemical techniques: A comprehensive review [J]. *J Iranian Chem Soc*, 2023, 20(2): 243–256.
- [88] 吴正浩, 郝振霞, 陈红平, 等. 荧光方法在酶抑制农药残留快速检测中的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(1): 29–40.
- WU ZH, HAO ZX, CHEN HP, *et al.* Research progress on fluorescence methods for rapid detection of pesticide residues via enzyme inhibition [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(1): 29–40.
- [89] WAN Y, LIU J, PI F, *et al.* Advances on removal of organophosphorus pesticides with electrochemical technology [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2023, 63(27): 8850–8867.
- [90] REN Q, YIN C, CHEN Z, *et al.* Efficient sonoelectrochemical decomposition of chlorpyrifos in aqueous solution [J]. *Microchem J*, 2019, 145: 146–153.
- [91] TRAN N, DROGUI P, DOAN TL, *et al.* Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide [J]. *Environ Technol*, 2017, 38(23): 2939–2948.
- [92] 方涛, 吴小亮, 王丹, 等. 泡沫镍负载 TiO₂ 电极光电催化降解废水中的农药敌百虫[J]. *化工环保*, 2012, 32(1): 90–93.
- FANG T, WU XL, WANG D, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of dipterex in wastewater using TiO₂-loaded foamed nickel electrode [J]. *Environ Protect Chem Ind*, 2012, 32(1): 90–93.
- [93] XU J, TANG T, ZHANG K, *et al.* Electroenzymatic catalyzed oxidation of bisphenol-A using HRP immobilized on magnetic silk fibroin nanoparticles [J]. *Process Biochem*, 2011, 46(5): 1160–1165.
- [94] YARI K, RAHMANIA A, ASGARIA G, *et al.* Degradation of imidacloprid pesticide in aqueous solution using an eco-friendly electrochemical process [J]. *Desalin Water Treat*, 2017, 86: 150–157.
- [95] DOLATABADI M, EHRAMPOUSH MH, POURNAMDARI M, *et al.* Simultaneous electrochemical degradation of pesticides from the aqueous environment using Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂/Bi electrode; process modeling and mechanism insight [J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 137001.
- [96] RANGEL-PERAZA JG, PRADO MAR, AMABILIS-SOSA LE, *et al.* Malathion removal through peroxi-electrocoagulation and photocatalytic treatments optimization by statistical analysis [J]. *Inter J Electrochem Sci*, 2020, 15(8): 8253–8264.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



查成敏, 硕士研究生, 主要研究方向为农业环境保护。

E-mail: z18712013074@163.com



王新茹, 副研究员, 主要研究方向为茶叶质量安全。

E-mail: wangxinru@tricaas.com



周利, 研究员, 主要研究方向为茶叶质量安全。

E-mail: lizhou@tricaas.com



王国昌, 副教授, 主要研究方向为昆虫生态及害虫综合治理。

E-mail: wgchslbh@163.com