

## 高能电子束辐照降解枸杞中五种农药残留

朱捷<sup>1</sup> 田坤<sup>2</sup> 姚晓瑜<sup>1</sup> 何微<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>(宁夏回族自治区食品检测研究院/国家市场监督管理总局重点实验室(枸杞和葡萄酒质量安全) 银川 750002)

<sup>2</sup>(南京市畜牧兽医站/南京市动物疫病预防控制中心 南京 210012)

<sup>3</sup>(南京农业大学动物医学院 南京 210095)

**摘要** 为探索绿色、高效降解枸杞中农药残留的方法,提高枸杞产品质量,本研究采用高能电子束辐照的方式处理啶虫脒、吡虫啉、毒死蜱、克百威、炔螨特5种农药污染的枸杞干果样品,利用超高效液相色谱质谱联用法检测辐照前后样品中农药残留的含量,同时探究不同含水率对辐照降解农药的影响。结果表明,当吸收剂量逐渐升高时,5种农药各自的最高降解率在12.9%~41.3%范围内,其中,啶虫脒在8 kGy时,降解率最高,达到41.3%,同一吸收剂量下,枸杞干果中啶虫脒含量越低,其降解率越高。吡虫啉、毒死蜱及克百威在4 kGy时降解率达到最高,炔螨特的降解率在10 kGy时最高。当吸收剂量一定时,啶虫脒降解率与枸杞含水率成正比。高能电子束辐照可以降解枸杞干果中农药,不同种农药的最大降解率及变化趋势不同。枸杞干果含水率增加,啶虫脒的降解率亦随之显著提高。

**关键词** 高能电子束,辐照,枸杞,农药残留,含水率

**中图分类号** Q691, TL99

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2024-0119

**CSTR:** 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0119

**引用该文:**

朱捷,田坤,姚晓瑜,等.高能电子束辐照降解枸杞中五种农药残留[J].辐射研究与辐射工艺学报,2025,43(3):030402. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0119.

ZHU Jie, TIAN Shen, YAO Xiaoyu, *et al.* Degradation of five pesticide residues in Chinese wolfberry using high-energy electron beam irradiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2025, 43(3): 030402. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0119.



## Degradation of five pesticide residues in Chinese wolfberry using high-energy electron beam irradiation

ZHU Jie<sup>1</sup> TIAN Shen<sup>2</sup> YAO Xiaoyu<sup>1</sup> HE Wei<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>(Ningxia Food Testing Institute/Key Laboratory of Quality Safety of Chinese Wolfberry and Wine, State Administration for Market Regulation, Yinchuan 750002, China)

<sup>2</sup>(Nanjing Animal Disease Prevention and Control Center, Nanjing 210012, China)

<sup>3</sup>(College of Veterinary Medicine, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

基金资助:宁夏回族自治区市场监管局科技计划项目(2023SJY0004)资助

第一作者:朱捷,男,1988年7月出生,2013年于西南科技大学植物学专业获理学硕士学位,主要从事食品检测及辐射应用研究工作

通信作者:何微,工程师, E-mail: hwsdut@yeah.net

收稿日期:初稿 2024-12-31; 修回 2025-01-15

Supported by Science and Technology Plan Project of the Market Supervision Department of Ningxia Hui Autonomous Region (2023SJY0004)

First author: ZHU Jie (male) was born in July 1988, obtained his master's degree of science in phytology from Southwest University of Science and Technology in 2013, mainly engaged in the research of food testing and radiation application

Corresponding author: HE Wei, engineer, E-mail: hwsdut@yeah.net

Received 31 December 2024; accepted 15 January 2025

**ABSTRACT** To explore green and efficient methods for degrading pesticide residues in Chinese wolfberry, high-energy electron beam irradiation was applied to treat wolfberry samples contaminated with five pesticides: acetamiprid, imidacloprid, chlorpyrifos, carbofuran, and propargite. An ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method combined with QuEChERS was used to detect pesticide residues, while also investigating the effects of varying moisture contents on pesticide degradation. The results showed that, as the absorbed dose increased, the highest degradation rates of the five pesticides ranged from 12.9% to 41.3%. Acetamiprid achieved the highest degradation rate of 41.3% at 8 kGy. At the same absorbed dose, the degradation rate of acetamiprid increased with a decrease in its initial content in Chinese wolfberry. Imidacloprid, chlorpyrifos, and carbofuran reached their peak degradation rates at 4 kGy, while acetamiprid's peak occurred at 10 kGy. When the absorbed dose was constant, acetamiprid degradation was positively correlated with the moisture content of Chinese wolfberry. In conclusion, high-energy electron beam irradiation effectively degraded pesticide residues in Chinese wolfberry, with degradation rates varying depending on the pesticide type. Furthermore, the degradation rate of acetamiprid significantly increased with higher moisture content in dried wolfberry.

**KEYWORDS** High energy electron beam, Irradiation, Chinese wolfberry, Pesticide residue, Moisture content

**CLC** Q691, TL99

枸杞是宁夏的“红色名片”和“地域符号”，也是宁夏“六特产业”之一。但枸杞在生长发育过程中易受病虫害影响<sup>[1-3]</sup>，无法避免地使用农药，造成枸杞中农药残留问题日益严重，致使枸杞质量安全受到严重威胁。为推动枸杞产业高质量发展，聚焦如何降低农药残留等有害因子成为了产业发展的主要任务之一。目前，主要通过物理法、化学法、生物法等手段降解部分农药残留<sup>[4-5]</sup>，如水洗、亚临界流体萃取、喷洒微生物菌剂等方式，但这些方法存在处理步骤繁琐、易造成二次污染、易对产品造成破坏、微生物菌剂需要做进一步的毒理实验等缺点，因此，探索一条绿色、有效的枸杞中农药残留降解途径具有非常重要的意义。

辐照技术兴起于20世纪50年代，是利用辐射源产生的 $\gamma$ 射线、加速器产生的高能电子束和X射线辐照农产品、食品等，达到杀灭食源性致病菌、抑制发芽、推迟成熟和改进品质等作用<sup>[6]</sup>，与传统技术相比，辐照属于非热过程，选择适当剂量辐照对于食品中成分几乎无破坏，可以很好地保留食品的营养价值、口感、色泽等。与放射性元素产生的 $\gamma$ 射线相比，高能电子束辐照技术具有加工能力更强、速度更快、操作简单、无需处理放射性废源等优点，近几年广泛应用于中药材保藏<sup>[7-8]</sup>、蔬菜<sup>[9-10]</sup>、水果<sup>[11-12]</sup>等食品及废水<sup>[13]</sup>中降解农药残留方面。但关于高能电子束辐照降解枸杞中农药残留的研究还鲜有报道，电子束对枸杞中农药残留的降解效果及使用剂量也未知。本研究以市售枸杞干果为实验材料，采用不同剂量高能电子束

进行辐照实验，研究啶虫脒、吡虫啉、毒死蜱、克百威(以克百威和3-羟基克百威总和计，以下简称克百威)、炔螨特5种国家监督抽检监测农药品种的变化规律，以期为高能电子束辐照降解枸杞农药残留工艺提供技术参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

高能电子加速器辐照装置(能量10 MeV, 功率20 kW, 宁夏中科农副产品辐照中心有限公司); 超高效液相色谱三重四级杆质谱联用仪(Agilent-1290-6460C, 美国安捷伦公司); 高速低温离心机(德国Sigma公司); 高速匀浆机(德国IKA公司); 万分之一天平(瑞士梅特勒托利多公司); 涡旋混匀器(中国佑宁仪器公司)。啶虫脒标准品(农业部环境保护科研监测所, 纯度为100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、吡虫啉标准品(Dr.E, 纯度为99.80%)、毒死蜱标准品(农业部环境保护科研监测所, 纯度为100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、克百威标准品(Dr.E, 纯度为99.50%)、3-羟基克百威标准品(上海安谱公司, 纯度为99.6%)、炔螨特标准样品(上海安谱公司, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); 乙腈(赛默飞世尔公司); QuEChERS QuEChERS (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe) 快速前处理净化盐包(上海安谱公司); 无水硫酸镁、石墨化炭黑(GCB)及N-丙基乙二胺(PSA)净化管(上海安谱公司); 实验室用水均为去离子水; 其余试剂均为分析纯。

## 1.2 材料

枸杞干果为宁夏监督抽检任务中抽取的市售产品，抽检完成后，符合处置要求的枸杞干果采用聚乙烯密封袋密封，4℃条件保存备用。所有枸杞样品已知含水率和农药残留含量，经过筛选得到5种不同农药污染的枸杞样品，按照农药种类及污染程度不同，采用农药拼音首字母加字母的方式命名。其中，啶虫脒初始含量分别为2.01 mg/kg (DCM-H)、0.85 mg/kg (DCM-L)；吡虫啉初始含量分别为0.95 mg/kg (BCL-H)、0.10 mg/kg (BCL-L)；毒死蜱初始含量分别为0.045 mg/kg (DSP-H)、0.011 mg/kg (DSP-L)；克百威初始含量分别为0.051 mg/kg (KBW-H)、0.021 mg/kg (KBW-L)；炔螨特初始含量分别为0.019 mg/kg (QMT-H)、0.010 mg/kg (QMT-L)。

## 1.3 高能电子束辐照

对照品溶液辐照。5种农药标液用乙腈稀释成2.5 ng/mL、25 ng/mL、250 ng/mL的混合标准溶液，采用1.5 mL进样小瓶封装，横向固定于样品托盘中进行单面辐照。在固定剂量率下改变样品传送速度，设定样品吸收剂量为2 kGy、4 kGy、6 kGy、8 kGy、10 kGy，每个样品做3个重复，同时设无辐照对照。经重铬酸银剂量计测定样品的实际吸收剂量分别为2.07 kGy、4.11 kGy、6.17 kGy、7.93 kGy、10.26 kGy，下文均以设定剂量表示。辐照后置于4℃条件保存，24 h内检测。

枸杞样品辐照。采用聚乙烯袋(40 cm×20 cm)包装不同农药污染的枸杞干果，每袋110 g，连同包装平铺于样品托盘中，确保枸杞颗粒无堆叠，单层厚度约0.5 cm，与对照品采用相同吸收剂量进行辐照，同时设未辐照样品种为对照。辐照后置于4℃条件保存，24 h内检测。

## 1.4 农药残留检测

样品的提取及净化。称取1.0 g(精确至0.000 1 g)粉碎后的枸杞样品于50 mL离心管中，

加入9 mL蒸馏水，加入10 mL的乙腈及1颗陶瓷均质子，剧烈振荡混匀1 min，加入QuEChERS盐包，涡旋提取2 min，及时采用冰水浴降温，在4℃下8 000 r/min离心5 min，定量吸取上清液置于内含150 mg无水硫酸镁、25 mg PSA和20 mg石墨炭黑的离心管中，涡旋混匀1 min，在4℃下8 000 r/min离心5 min，上清液过0.22 μm的滤膜，供液质联用仪测定。

对照品配制。5种农药标液在使用前用乙腈稀释成1 μg/mL的混合标准溶液，再用空白基质提取液配制成1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、200.0 ng/mL、300.0 ng/mL的标准使用液。

色谱条件。色谱柱：Agilent Eclipse Plus C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 3.5 μm)；流动相A：2 mmol/L甲酸铵-0.01%甲酸水溶液，B：2 mmol/L甲酸铵-0.01%甲酸甲醇溶液；流速0.3 mL/min；柱温40℃；进样量5 μL。梯度洗脱程序见表1。

表1 液相色谱梯度洗脱程序  
Table 1 HPLC gradient elution program

时间 / min	流动相 A / %	流动相 B / %
Time	Mobile phase A	Mobile phase B
0.00	97	3
1.00	97	3
1.50	85	15
2.50	50	50
18.00	30	70
23.00	2	98
27.00	2	98
27.10	97	3
30.00	97	3

质谱条件。离子源：AJS-ESI；扫描模式：正离子扫描；反应方式：多反应监测(MRM)，具体参数见表2；干燥气温度：300℃；干燥气流速7 L/min；鞘气温度：350℃；鞘气流速11 L/min；喷嘴压力40 psi(约2.76×10<sup>5</sup> Pa)；毛细管电压4 500 V。

表2 农药及代谢物质谱条件  
Table 2 Mass spectrometry conditions of pesticides and metabolites

名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/V	驻留时间/ms	加速电压/V
Name	Precursor ion	Product ion	Fragment	CE	Residence time	Accelerating voltage
啶虫脒	223	126	80	15	6	3
Acetamiprid	223	99	80	25	6	3

续表

名称	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	碎裂电压 / V	碰撞能量 / V	驻留时间 / ms	加速电压 / V
Name	Precursor ion	Product ion	Fragment	CE	Residence time	Accelerating voltage
吡虫啉	256.1	209	80	10	6	3
Imidachloprid	256.1	175	80	10	6	3
毒死蜱	350	198	100	15	6	3
Chlorpyrifos	350	97	100	35	6	3
炔螨特	368.1	231	90	2	6	3
Propargite	368.1	175	90	10	6	3
克百威	222	165.1	100	10	6	3
Carbofuran	222	123.1	100	20	6	3
3-羟基克百威	238	181	80	5	6	3
3-Hydroxycarbofuran	238	163	80	10	6	3

## 1.5 数据分析

数据采用 SPSS 25.0 统计软件进行显著差异性 ( $p < 0.05$ ) 分析, 采用 Origin 2019B 进行绘图分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同吸收剂量对 5 种农药标准溶液的影响

5 种农药的对照品溶液辐照后按照 §1.4 方法进行定量检测, 吸收剂量对 5 种农药含量降解率的影响见图 1。由图 1 可以看出, 啶虫脒 (Acetamiprid)、吡虫啉 (Imidachloprid)、毒死蜱 (Chlorpyrifos)、克百威 (Carbofuran)、炔螨特 (Propargite) 5 种农药降解率的趋势各不相同。当剂量从 2 kGy 上升到 10 kGy 时, 相对于未辐照对照品, 不同浓度的农药降解率整体呈上升趋势, 图 1(a) 表示的是 5 种农药浓度均为 2.5 ng/mL 时的降解率变化情况。可以

看出啶虫脒、吡虫啉、毒死蜱的降解率均能达到 80% 以上, 所不同的是在 6 kGy 时吡虫啉降解率最高, 达到 99.3%, 随后吸收剂量增加其降解率呈降低趋势, 啶虫脒在 10 kGy 时降解率达到 97.7%, 而毒死蜱在 2~6 kGy 时几乎无降解, 直到吸收剂量为 8~10 kGy 时其降解率快速上升至 85.3%。5 种农药中炔螨特的降解率最低, 最高仅为 15.6%。由图 1 (b) 可以看出, 在农药浓度为 25 ng/mL 时啶虫脒的降解率最高, 能达到 89.9%, 吡虫啉、毒死蜱的降解率在 70%~80%, 而克百威与炔螨特降解率趋势较为相似, 降解率分别为 30.2%、32.6%。当农药浓度为 250 ng/mL 时, 由图 1 (c) 可以看出, 5 种农药的降解率均有所下降, 吡虫啉、啶虫脒的降解率分别为 66.7%、60.1%, 毒死蜱的降解率在吸收剂量为 4 kGy 时达到 50.4%, 在 6 kGy 时反而降至 28.7%, 总体呈现先增加再降低又增加的趋势, 炔螨特的降解率仍然最低, 仅为 10.5%。

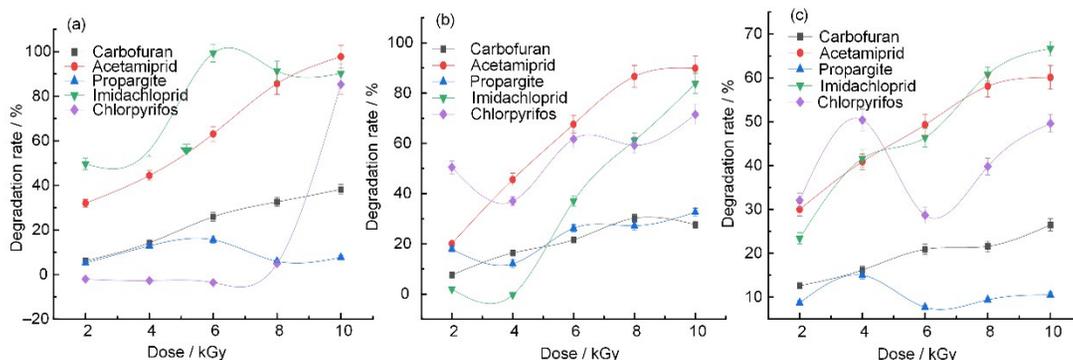


图 1 不同吸收剂量对农药标准溶液降解率的影响: (a) 2.5 ng/mL; (b) 25 ng/mL; (c) 250 ng/mL

Fig. 1 Effect of different absorbed doses on the degradation rate of pesticide standard solutions:

(a) 2.5 ng/mL; (b) 25 ng/mL; (c) 250 ng/mL

## 2.2 不同吸收剂量对枸杞干果中5种农药含量的影响

枸杞干果辐照后，各样品农药降解率如图2所示。随着吸收剂量的提高，5种农药均有一定程度的降解，但总体变化趋势各不相同。从图2中明显可以看出，样品中低浓度啶虫脒(DCM-L)的降解率最高，低浓度炔螨特(QMT-L)的降解率最低。啶虫脒、吡虫啉、毒死蜱的降解率与纯溶液辐照相比显著下降，降解率最高分别为41.3%、36.1%、22.1%，这与张明慧<sup>[11]</sup>的研究较为相似，她利用电

子加速器辐照降解草莓中异菌脲和腐霉利残留的研究中也发现水溶液中农药降解率要高于实际样品中的降解率。各样品出现最高降解率所对应的吸收剂量各不相同，毒死蜱、吡虫啉等农药在低吸收剂量下降解率较高，啶虫脒在高吸收剂量下降解率较高。克百威的降解率依然较低，而较高含量的炔螨特(QMT-H)在8~10 kGy时降解率升高，达到26.4%，说明不同种类的农药降解率除了受到吸收剂量的影响外还与农药种类有一定的关系，不同种农药的最大降解率及变化趋势各不相同。

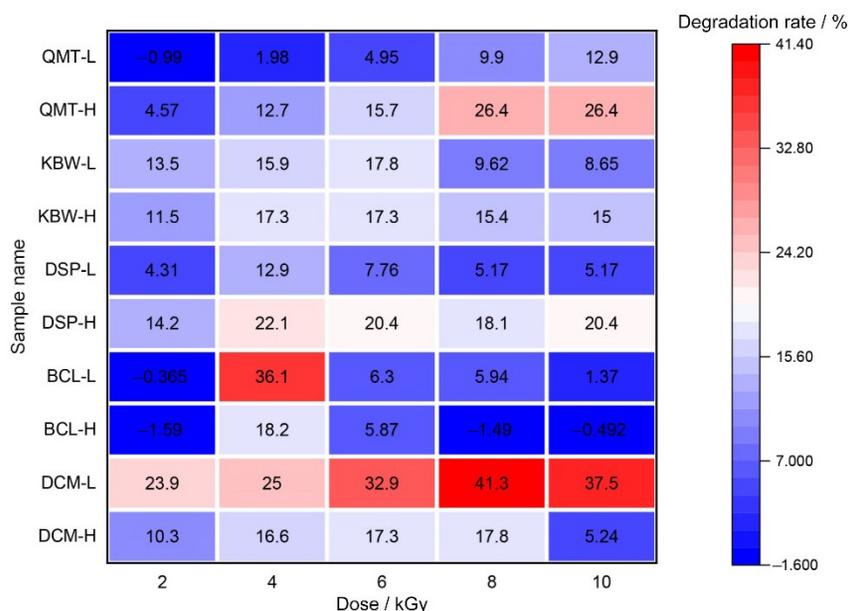


图2 各样品中农药降解率热图  
Fig.2 Thermal map of pesticide degradation rate in each sample

5种农药降解率随吸收剂量变化如图3所示。由图3(a)可以看出，随着吸收剂量的增加，啶虫脒降解率呈先增加再降低的趋势，低浓度啶虫脒的降解率高于高浓度的啶虫脒，两者在8 kGy时降解率达到最高，分别为41.31%、17.80%，说明在同一吸收剂量下，枸杞干果中啶虫脒含量越低，其降解率越高。

吡虫啉和毒死蜱同样表现出先增加再降低的趋势(图3(b)、(c))，两种农药在4 kGy剂量辐照时降解率达到最高，说明两种农药低能量照射处理比高能量照射处理能加速枸杞干果中农药的降解。所不同的是，在相同最大降解剂量时低浓度的吡虫啉的降解率更高，达到36.1%，为高浓度组的2倍。毒死蜱则相反，在4 kGy的吸收剂量时高浓度

毒死蜱的降解率达到22.12%，高于低浓度毒死蜱降解率9.2%。这个结论也与孟岩<sup>[14]</sup>在研究高能电子束降解大米中毒死蜱、稻瘟灵、敌稗、三环唑及乐果残留量时发现毒死蜱吸收剂量与农药降解率呈正相关的结论相似。

由图3(d)发现，枸杞样品中不同浓度克百威的降解率及变化趋势大体相同，均呈现先升高再降低的趋势，两个样品在6 kGy的吸收剂量时降解率均为17%左右。而由图3(e)可以看出，炔螨特的降解率随着吸收剂量的增加而缓慢上升，在同一吸收剂量下，枸杞干果中炔螨特含量越高，其降解率越高，最终在10 kGy的吸收剂量时降解率达到26.4%，高于它的标准品辐照降解率。

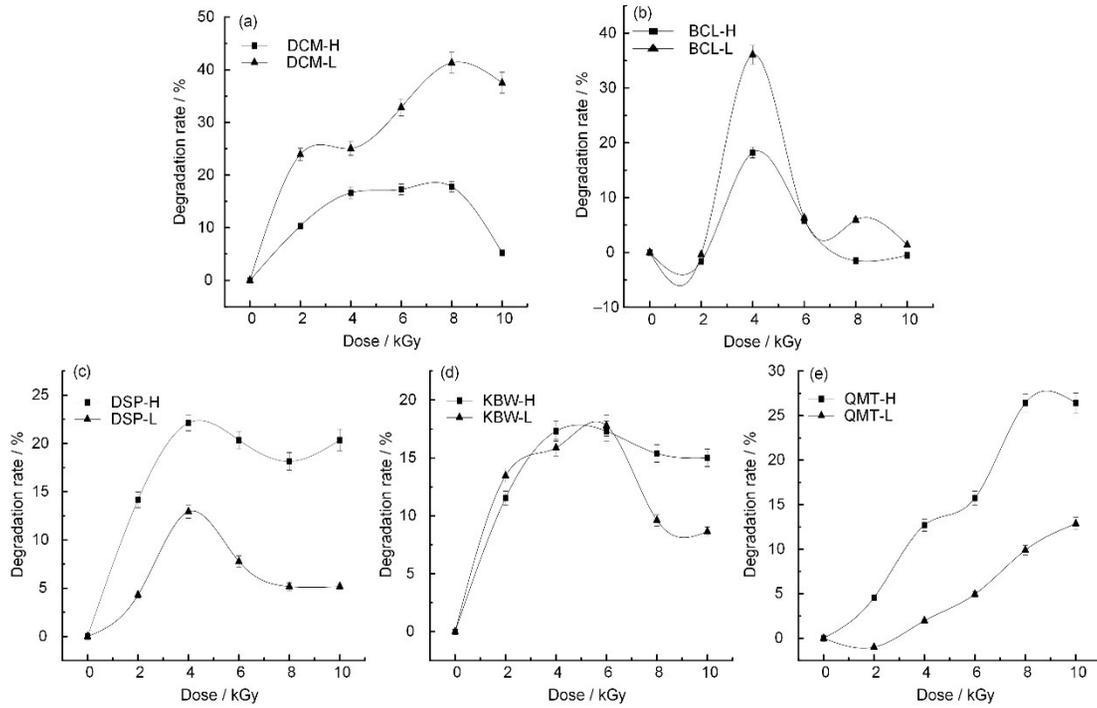


图3 不同吸收剂量下枸杞干果中5种农药降解率变化图: (a)啶虫脒; (b)吡虫啉; (c)毒死蜱; (d)克百威; (e)炔螨特  
 Fig.3 Changes in degradation rates of five pesticides in Chinese wolfberry under different irradiation doses: (a) acetamiprid; (b) imidachloprid; (c) chlorpyrifos; (d) carbofuran; (e) propargite

### 2.3 不同含水率对辐照降解枸杞干果中啶虫脒的影响

通过前期实验, 我们找到了啶虫脒最大降解率所对应的吸收剂量, 因此, 我们在8 kGy下分别

将水分含量为9%、12%和15%, 啶虫脒含量为0.46 mg/kg、0.85 mg/kg和2.01 mg/kg的枸杞装入密封塑料袋进行辐照。含水率对枸杞干果中啶虫脒辐照降解率的影响作用见表3。

表3 含水率对枸杞干果中啶虫脒辐照降解率的影响  
 Table 3 Effect of moisture content on the irradiation degradation rate of imidacloprid in Chinese wolfberry

含水率 / % Moisture content	农药含量 / (mg·kg <sup>-1</sup> ) Pesticide content					
	0.46		0.85		2.01	
	农残含量 / (mg·kg <sup>-1</sup> ) Residue conten	降解率 / % Degradation rate	农残含量 / (mg·kg <sup>-1</sup> ) Residue content	降解率 / % Degradation rate	农残含量 / (mg·kg <sup>-1</sup> ) Residue content	降解率 / % Degradation rate
9	0.31±0.02 <sup>a</sup>	32.6 <sup>a</sup>	0.58±0.04 <sup>a</sup>	31.8 <sup>a</sup>	1.65±0.06 <sup>a</sup>	17.9 <sup>a</sup>
12	0.26±0.02 <sup>b</sup>	43.5 <sup>b</sup>	0.50±0.03 <sup>b</sup>	41.2 <sup>b</sup>	1.53±0.06 <sup>a</sup>	23.9 <sup>a</sup>
15	0.15±0.01 <sup>c</sup>	67.4 <sup>c</sup>	0.37±0.03 <sup>c</sup>	56.5 <sup>c</sup>	1.12±0.08 <sup>b</sup>	44.3 <sup>b</sup>

注: 同一列不同字母表示经检验在0.05水平上差异显著。

Note: The different letters in same column indicate that the difference is notable at 0.05 level analyzed by significance testing.

从表3可以看出, 在枸杞干果中啶虫脒含量一定时, 随着样品中水分含量的增加, 降解率显著提高。枸杞干果中啶虫脒的初始浓度越低, 其降解率越高, 越有利于辐照降解。当枸杞干果中含水率为15%、啶虫脒含量为0.46 mg/kg时, 降解率最高, 达到67.4%。当枸杞干果中啶虫脒含量为

2.01 mg/kg、含水率为9%时降解率最低, 仅为17.9%, 农残含量降低至1.65 mg/kg, 达到了国家标准<sup>[15]</sup>限量要求。由此可见, 水分对啶虫脒的辐照降解起到了促进作用。其原因是, 样品中含水率越高, 辐射水分子产生的自由基、带电离子等的含量越高, 如超氧阴离子自由基 (O<sub>2</sub><sup>-</sup>)、羟自

由基(OH·)等, 这些活性成分可以与更多的啉虫脒分子发生反应, 破坏其结构、改变其基团活性, 加速其降解。这一结果也与张明慧<sup>[11]</sup>、叶琪<sup>[16]</sup>、张海伟<sup>[17]</sup>等的研究结果一致, 他们通过 $\gamma$ 射线或电子加速器直接辐照水中的农药及阳性样品中的农药, 均阐明了辐照对绿茶中的联苯菊酯以及水中草莓中腐霉利农药残留的降解效果比较显著。

## 2.4 电子束辐照降解产物探讨

目前, 国内外研究人员通过不同的研究材料和方法摸索出了辐照降解农药残留的机理, 普遍认为辐照后产生的 $e_{aq}^-$ 、OH·和H·活性粒子越多, 活性粒子与农药分子发生作用的几率越大, 降解率越高<sup>[16,18-19]</sup>。但最终农药分子转化成了何种物质, 这些物质又是否会给人们的健康带来威胁还需进一步的探讨, 目前随着对部分农药降解研究的逐渐深入, 张建波<sup>[20]</sup>采用四极杆串联飞行时间质谱(Q-TOF-MS)的方法, 根据产物的质核比推测出了吡虫啉最终降解产物为6-氯烟酸且保留了吡啉环, 噻虫嗪最终降解产物为2-氯噻唑-5-甲胺, 且保留了完整的噻唑环。通过观察啉虫脒(N-(N-氰基-乙亚胺基)-N-甲基-2-氯吡啉-5-甲胺)的结构, 可以看出, 其与吡虫啉较为相似, 因此, 推测最终降解产物保留了吡啉环。其他3种农药毒死蜱、克百威、炔螨特分子结构中同样存在吡啉环、苯环、呋喃环等, 这些结构非常稳定, 推测最终产物中会保留这些结构, 这还需要进一步的探索。

## 3 结论

本研究利用高能电子束辐照5种农药的溶剂标准品, 在室温条件下, 啉虫脒、吡虫啉、毒死蜱、克百威、炔螨特均有不同程度的降解, 降解率的变化趋势各不相同。在剂量2~10 kGy的辐照中啉虫脒、吡虫啉、毒死蜱的降解率均能达到80%以上, 吡虫啉的降解率最高为99.3%, 炔螨特的降解率最低, 仅为15.6%。随着对照品溶液浓度的升高, 5种农药降解率逐渐降低。

当对枸杞样品进行辐照时, 吸收剂量的增加能显著影响农药的降解率, 各样品出现最高降解率所对应的吸收剂量各不相同, 其中, 低浓度啉虫脒的降解率最高, 且表现为在同一吸收剂量下, 啉虫脒降解率与含量成反比。吡虫啉、毒死蜱、克百威在剂量2~6 kGy辐照时降解率较高, 炔螨特在剂量8~10 kGy辐照时降解率较高。高能电子束

辐照能有效降解农药, 不同种农药的最大降解率及变化趋势不同。枸杞中啉虫脒含量一定时, 枸杞干果含水率增加, 啉虫脒的降解率亦随之显著提高。

高能电子束辐照法为降解枸杞中农药残留提供了一种新方法, 对减少枸杞中农药污染及人类健康的影响具有重要意义, 在枸杞产业高质量发展中也表现出广阔的应用前景。后续将深入探究高能电子束辐照对枸杞质量的影响以及辐照后农药的降解途径。

**作者贡献声明** 朱捷负责农药残留的测定, 实验数据处理和分析, 以及论文的撰写; 田坤负责部分实验耗材的提供和论文修改; 姚晓瑜负责辐照实验和论文修改; 何微负责本文的研究思路和实验方案以及对本文进行了校对和文字修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

## 参考文献

- 杨静, 马小龙, 季莉, 等. 噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在枸杞中的残留消解及膳食摄入风险评估[J]. 植物保护, 2024, 50(1): 239-243, 255. DOI: 10.16688/j.zwbh.2022800.  
YANG Jing, MA Xiaolong, JI Li, *et al.* Residual digestion and dietary intake risk assessment of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in *Lycium barbarum*[J]. Plant Protection, 2024, 50(1): 239-243, 255. DOI: 10.16688/j.zwbh.2022800.
- 王金平. 枸杞常见病虫害识别与防治方法[J]. 农业科技与信息, 2016, 13(11): 94-95. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6997.2016.11.063.  
WANG Jinping. Identification and control methods of common diseases and pests in *Lycium barbarum*[J]. Information of Agricultural Science and Technology, 2016, 13(11): 94-95. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6997.2016.11.063.
- 徐兵强, 丛虎滋, 赵玉玲, 等. 精河枸杞主要病虫害发生情况及防控措施[J]. 农村科技, 2021(2): 36-38. DOI: 10.19777/j.cnki.issn1002-6193.2021.02.013.  
XU Binqiang, CONG Huzi, ZHAO Yuling, *et al.* The occurrence and prevention measures of major diseases and pests in Jinghe wolfberry[J]. Rural Science & Technology, 2021(2): 36-38. DOI: 10.19777/j.cnki.issn1002-6193.2021.02.013.
- 魏强林, 杨波, 张建波, 等. 农药吡虫啉和噻虫嗪的电子

- 束辐照降解效果及机理分析[EB/OL]. (2024-10-25) [2024-12-27]. <https://link.cnki.net/urlid/36.1300.N.20241025.1124.004>.
- WEI Qianglin, YANG Bo, ZHANG Jianbo, *et al.* Degradation effect and mechanism analysis of pesticides imidacloprid and thiamethoxam by electron beam irradiation[EB/OL]. (2024-10-25) [2024-12-27]. <https://link.cnki.net/urlid/36.1300.N.20241025.1124.004>.
- 5 何微, 朱捷, 岳苑, 等. 宁夏枸杞种植地土壤中微生物分布调查及降解农残研究[J]. 安全与环境学报, 2022, **22**(1): 360-370. DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2021.0096.
- HE Wei, ZHU Jie, YUE Yuan, *et al.* Study on the distribution of soil microorganisms and degradation of pesticide residue in Ningxia *Lycium* field[J]. Journal of Safety and Environment, 2022, **22**(1): 360-370. DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2021.0096.
- 6 唐艺文, 陈谦, 王钢, 等. 高能电子束辐照对杜仲叶品质的影响研究[J]. 核农学报, 2023, **37**(5): 962-970. DOI: 10.11869/j.issn.1000-8551.2023.05.0962.
- TANG Yiwen, CHEN Qian, WANG Gang, *et al.* Effect of electron-beam irradiation on quality of eucommia ulmoides leaves[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2023, **37**(5): 962-970. DOI: 10.11869/j.issn.1000-8551.2023.05.0962.
- 7 徐攀, 许竞地, 陈谦, 等. 高能电子束辐照对黄精微生物及品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, **50**(1): 67-72. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034986.
- XU Pan, XU Jingdi, CHEN Qian, *et al.* Effects of high-energy electron beam irradiation on microbial load and quality of *Polygonati rhizoma*[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, **50**(1): 67-72. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034986.
- 8 何毅, 王丹, 梅星月, 等. 电子束辐照对川麦冬品质及抗氧化活性的影响[J]. 核农学报, 2021, **35**(8): 1816-1824. DOI: 10.11869/j.issn.100-8551.2021.08.1816.
- HE Yi, WANG Dan, MEI Xingyue, *et al.* Effects of electron-beam irradiation on quality and antioxidant properties of ophiopogon japonicus[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, **35**(8): 1816-1824. DOI: 10.11869/j.issn.100-8551.2021.08.1816.
- 9 崔龙, 王倩倩, 王娴, 等. 油炸土豆片中丙烯酰胺辐照降解效应研究[J]. 包装工程, 2019, **40**(17): 20-26. DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.17.004.
- CUI Long, WANG Qianqian, WANG Xian, *et al.* Effect of irradiation degradation of acrylamide in fried potato chips[J]. Packaging Engineering, 2019, **40**(17): 20-26. DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.17.004.
- 10 Chowdhury M A Z, Jahan I, Karim N, *et al.* Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in vegetable samples and the efficiency of gamma-radiation in their removal[J]. BioMed Research International, 2014(1): 145159. DOI: 10.1155/2014/145159.
- 11 张明慧. 电子加速器辐照降解草莓中异菌脲和腐霉灵残留的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- ZHANG Minghui. Degradation of iprodione and procymidone residue in strawberry based on electron accelerator irradiation [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- 12 Basfar A A, Mohamed K A, Al-Saqer O A. Decontamination of pesticide residues in food by ionizing radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, **81**(4): 473-478. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.12.040.
- 13 Dessouki A M, Aly H F, Sokker H H. The use of gamma radiation for removal of pesticides from waste water[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1999, **49**(1): 521-533. DOI: 10.1007/s10582-999-0071-y.
- 14 孟岩. 高能电子束照射对大米中主要农残降解和微生物杀灭效果的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2016.
- MENG Yan. High energy electron beam irradiation on degradation of rice pesticide residue and microbial killing effects[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2016.
- 15 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2021[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021.
- 16 叶琪. 电子束辐照技术降解水中亚甲基蓝和环丙沙星的应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- YE Qi. Study on the application of electron beam irradiation technology to degrade methylene blue and ciprofloxacin in water[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- 17 张海伟, 冯慧, 费晨, 等.  $\gamma$ 射线辐照降解绿茶中的农残联苯菊酯[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2013, **31**(5): 47-52.
- ZHANG Haiwei, FENG Hui, FEI Chen, *et al.* Effects of  $\gamma$ -ray irradiation on green tea pesticide residues bifenthrin

- degradation[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2013, **31**(5): 47-52.
- 18 郭东权, 许勃, 董威杰, 等. 电子束辐照对乙酰甲胺磷的降解效果研究[J]. *核农学报*, 2020, **34**(7): 1464-1469. DOI: 10.11869/j.issn.100-8551.2020.07.1464.
- GUO Dongquan, XU Bo, DONG Weijie, *et al.* Effect of electronic beam irradiation on the degradation of acephate [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, **34**(7): 1464-1469. DOI: 10.11869/j. issn. 100-8551.2020. 07.1464.
- 19 侯进慧. 降解乙酰甲胺磷农药的芽孢杆菌分离鉴定与降解性能分析[J]. *生物技术*, 2018, **28**(3): 286-289. DOI: 10.16519/j.cnki.1004-311x.2018.03.0049.
- HOU Jinhui. Isolation, identification and characterization of an acephate-degrading *Bacillus* strain[J]. *Biotechnology*, 2018, **28**(3): 286-289. DOI: 10.16519/j.cnki.1004-311x.2018.03.0049.
- 20 张建波. 新烟碱类农药的高能电子束辐照降解效应研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2023.
- ZHANG Jianbo. Study on the degradation effect of neonicotinoid pesticides by high energy electron beam irradiation[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2023.