

硝酸稀土对菠菜中毒死蜱残留的降解作用研究

陈振德¹, 吉玉玲², 张清智³, 王文娇¹, 刘红玉^{1,4}, 陈建美¹

(1.青岛市农业科学研究院, 山东 青岛 266100; 2.青岛市种子管理站, 山东 青岛 266107; 3.山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛 266002; 4.中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

摘要:菠菜是我国蔬菜出口的重要品种之一,其毒死蜱残留量直接关系到我国农产品的出口和消费者的安全。采用气相色谱法(GC-NPD)测定毒死蜱残留量,研究了硝酸稀土对菠菜中毒死蜱残留动态的影响。结果表明,不论是喷施农药之前2 d还是喷施农药之后2 d喷施硝酸稀土,不同的硝酸稀土对菠菜中的毒死蜱残留都有不同程度的降解作用,且随着喷药后时间的延长,毒死蜱在菠菜中的残留量逐渐减少。不同时间喷施硝酸稀土,对菠菜中毒死蜱残留降解的效果存在差异,药后喷施的效果优于药前喷施。在硝酸稀土种类的选择上,首先选择对毒死蜱降解效果好的硝酸铈和硝酸钕,其次选择常乐益植素和硝酸镧。根据稀土农用的安全性分析,参考植物性食品中稀土最大残留限量标准,选择硝酸稀土作为农药残留降解制剂用于蔬菜安全生产,在技术上是可行的,人类食用是安全的。

关键词:毒死蜱;农药降解;硝酸稀土;菠菜

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)06-1307-06

Effects of Rare Earths Nitrate on Degradation of Chlorpyrifos Residue in Spinach

CHEN Zhen-de¹, JI Yu-ling², ZHANG Qing-zhi³, WANG Wen-jiao¹, LIU Hong-yu^{1,4}, CHEN Jian-mei¹

(1.Qingdao Academy of Agricultural Sciences, Qingdao 266100, China; 2.Seed Management Station of Qingdao, Qingdao 266107, China; 3.Technical Center of Inspection and Quarantine, Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 4 College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Spinach (*Spinacia oleracea* L.) is an important variety for the vegetable export in China. The chlorpyrifos residue in spinach is directly related to the export trade of agricultural products and safety of consumer. In this work, the residue of chlorpyrifos was determined by GC (Gas Chromatograph) with NPD detector. The dynamic analysis of chlorpyrifos residue in spinach sprayed with rare earths nitrate was also carried out. The results indicated that the different rare earths nitrate help to reduce the pesticide residue in spinach, whether 2 d before or after spraying pesticide. However, different degradation efficiencies of chlorpyrifos were found when the spinach was treated with different rare earths nitrate. After spraying, the concentration of chlorpyrifos residue in spinach decreased with keeping time delayed. For different time of spraying, degradation effects of rare earths nitrate on chlorpyrifos residue in spinach presented diverse, on the whole, the effect of spraying after pesticide application is superior to that before application. Cerium nitrate and neodymium nitrate showed the best degradation effects on chlorpyrifos residue in spinach, and lanthanum nitrate and changleyizhisu took second place. On the basis of safety analysis for rare earth application to farming, and consulting maximum residue limits for rare earth in vegetable food, as a result, applying rare earths nitrate as degradation preparation for pesticide residues will be feasible and helpful for the security growth of vegetables.

Keywords: chlorpyrifos; pesticide degradation; rare earths nitrate; spinach

菠菜(*Spinacia oleracea* L.)通常被加工成冷冻菠菜、冻干菠菜、脱水菠菜等制品大量地出口日本、韩国和欧盟等国家和地区,是山东省重要的出口蔬菜品种

之一,出口量约占全国菠菜出口总量的一半。近年来,发达国家为了维护本国利益和消费安全,对进口农产品制定了严格的农药残留限量标准,扩大了检测的农药种类,农药残留作为“技术壁垒”在农产品国际贸易中的作用越来越大。如日本政府从2006年5月29日起正式实施了食品中农业化学品残留“肯定列表制”(Positive List System),农药残留标准设定累计农药扩

收稿日期:2008-09-08

基金项目:青岛市自然科学基金(07-2-3-4-jch)

作者简介:陈振德(1957—),男,研究员,主要从事蔬菜生理与食品安全方面的研究。E-mail:qdczd@tom.com

大到 540 种以上^[1]。欧盟也不例外,提高了农产品进口的门槛,致使我国农产品出口遭受到不同程度的“技术壁垒”的限制,使我国农产品加工出口企业蒙受很大的经济损失。在菠菜制品出口中,因毒死蜱残留量超标而退货的事件时有发生。毒死蜱作为一种广谱性有机磷杀虫剂,早在 1965 年由美国陶氏化学公司在美国登记,是目前全球应用最广泛的 5 种杀虫剂之一。在农用杀虫剂方面,毒死蜱的系列产品乐斯本 48%乳油于 1984 年在我国农业部农药检定所取得登记,获准在水稻、棉花、苹果、柑桔、蔬菜等作物上使用,防治稻纵卷叶螟和稻飞虱、棉铃虫和蚜虫、介壳虫、菜青虫和蚜虫等害虫^[2]。陈振德等^[3]研究了毒死蜱在冬季大棚、春季大棚和露地栽培菠菜中的残留动态,发现由于种植季节和栽培条件的不同,其农药残留量和安全间隔期也不同。毒死蜱在韭菜生产中,也会因灌根和叶面喷洒等不同的用药方式,使其在韭菜中的残留量及半衰期存在差异^[4]。

有研究表明,稀土对水稻、柑桔、西瓜、香瓜、葡萄、辣椒、番茄、黄瓜、豆角、空心菜和大白菜等作物有明显的增产效果和改善品质的作用^[5],并具有降低农产品中农药残留的作用^[5]。贺超兴等^[6]研究表明,稀土植宝处理小白菜后,有增强对有机磷农药降解能力的作用,短期内降解率可提高 30%以上,明显降低了残效期内农药残留量和药害发生的可能性。陈元林等^[7]利用稀土镧对菠菜中毒死蜱残留进行降解,结果表明,叶面喷施 0.03%~0.09%硝酸镧能有效降低菠菜中毒死蜱的残留量,半衰期比对照缩短 1.5~2.2 d,安全间隔期缩短 3.9~5.5 d。在近年来开展的利用稀土配合物降解农药残留的研究方面,汪东风等^[8]研究发现,海带组分 S4 铈配合物对甲胺磷和氧化乐果农药具有非常好的降解效果,其降解率在中性条件下 48 h 分别为 42.9%和 68.04%。杜德红等^[9]将茶叶多糖铈配合物应用于大田菠菜,可有效降低菠菜中毒死蜱及乐果的残留量。陈振德等^[10]研究表明,叶面喷施海藻多糖稀土配合物对小白菜、甘蓝、芹菜中毒死蜱、氧化乐果、敌敌畏等有机磷农药残留具有明显的降解作用,对甘蓝中毒死蜱和氧化乐果的降解效果优于小白菜,但对芹菜中毒死蜱的降解效果远不及甘蓝和小白菜。鉴于上述研究,本试验以菠菜为试材,研究了硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕以及常乐益植素(混合硝酸稀土)对菠菜中毒死蜱残留降解动态的影响,以期进一步明确硝酸稀土对蔬菜中农药残留的降解效果,探索在蔬菜生产中应用的可行性。

1 材料与方法

1.1 菠菜种植

2007 年 10 月 4 日将菠菜(品种为日本耐冬)种植在青岛市农科院网室水泥池中。水泥池无底,池内面积 3.0 m²。池内土壤有机质 1.32%,速效 N 60.0 mg·kg⁻¹,有效 P₂O₅ 96.7 mg·kg⁻¹,有效 K₂O 65.0 mg·kg⁻¹,pH6.7。将池深 20 cm 以内的土壤全部挖出,充分混匀后回填至各水泥池内,然后向每池施入 0.2 kg(折合施入 800 kg·hm⁻²)复合肥。混匀平整,开沟浇水,将菠菜种子按行距 25 cm、株距 20 cm 直接播种在沟内,每穴播种 4~5 粒,然后覆土。出苗后进行常规管理,于 11 月 5 日进行间苗,每穴留 1 株。

1.2 供试农药及硝酸稀土

毒死蜱,48%乳油,有效成分(Chlorpyrifos)的化学名称为 O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,有效成分含量 480 g·L⁻¹。制造商为美国陶氏益农公司(DOW AGROSCIENCES),由南通化工厂分装。

硝酸镧,TREO 39.6%,La₂O₃ 相对纯度 99.99%,鱼台县清达精细化工厂生产。硝酸铈,TREO 39.5%,CeO₂ 相对纯度 99.95%,鱼台县清达精细化工厂生产。硝酸钕,TREO 37.5%,Nd₂O₃ 相对纯度 99.90%,鱼台县清达精细化工厂生产。常乐益植素,TREO 30%,有研稀土新材料股份有限公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计

试验共设 10 个处理,分成 2 部分,喷农药之前及之后各 5 个处理,每处理重复 3 次,每次重复为 1 个池子,池内面积 3.0 m²。

在喷施农药之前 2 d(11 月 12 日)和喷施农药之后 2 d(11 月 16 日)分别进行如下处理:喷清水(对照)、喷施 0.06%硝酸镧、0.06%硝酸铈、0.06%硝酸钕、0.06%常乐益植素。11 月 14 日对所有试验处理喷施 1 500 倍毒死蜱,总用量 10 L。

1.3.2 植株取样

在喷施农药之前 2 d(11 月 12 日)进行的 5 个处理,于喷施毒死蜱(11 月 14 日)之后第 4、6、8、15、22 d 采集菠菜样品,每池随机采集 10 株,样品送青岛市农科院中心实验室进行农药残留分析。

在喷施农药之后 2 d(11 月 16 日)进行的 5 个处理,于喷施毒死蜱(11 月 14 日)之后第 4、6、8、15、22 d 采集菠菜样品,每池随机采集 10 株,样品送青岛市

农科院中心实验室进行农药残留分析。

1.3.3 农药残留检测

菠菜样品中毒死蜱残留检测采用气相色谱法,采用外标(峰面积)法定量,保留时间定性。

遵照 GB/T 5009.145—2003《植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定》^[11],具体过程如下:

样品前处理:用电子天平称取粉碎匀浆菠菜样品 10.0 g,置入 100 mL 离心管,加丙酮 20 mL,然后置于超声波清洗器中超声 15 min,3 600 r·min⁻¹ 离心 5 min 后将上清液倒入分液漏斗,并用少量丙酮冲洗残留样品。合并丙酮液,用 30、15、15 mL 二氯甲烷萃取 3 次,转移至烧瓶中(无水硫酸钠脱水),然后用 N₂ 吹至近干,用丙酮定容至 10 mL,待测。

仪器条件:Varian GC 3800 气相色谱仪(NPD);进样口温度 230 ℃,检测器温度 300 ℃;载气为高纯 N₂(99.999%),恒流 1.5 mL·min⁻¹;色谱柱为 HP-1(30 m×0.53 mm×0.88 μm)石英毛细柱,程序升温测定,在 80 ℃保持 1 min,以 15 ℃·min⁻¹ 的速率升温到 170 ℃,保持 1 min,然后以 10 ℃·min⁻¹ 升到 235 ℃,保持 5 min。

1.3.4 农药降解率的计算

降解率(%)=[对照样品的农药残留量(mg·kg⁻¹)-处理样品的农药残留量(mg·kg⁻¹)/对照样品的农药残留量(mg·kg⁻¹)×100

1.3.5 数据处理

采用 DPS2000 数据处理系统进行试验的数据处理,显著性差异比较采用 LSD 法。

2 结果与分析

2.1 在喷施农药之前,叶面喷施硝酸稀土对菠菜中毒死蜱降解动态的影响

在喷施农药之前 2 d,叶面喷施不同的硝酸稀土

对菠菜中的毒死蜱都具有一定的降解作用。从表 1 可以看出,从药后第 6 d 开始,喷施硝酸稀土的各处理菠菜中毒死蜱残留量均比喷清水(对照)的明显降低。如药后第 6 d 取样检测,0.06%硝酸镧处理的菠菜毒死蜱残留量为 3.14 mg·kg⁻¹,比对照(4.03 mg·kg⁻¹)降低 22.1%,0.06%硝酸钕降低 21.1%,0.06%硝酸铈降低 13.9%,0.06%常乐益植素降低 16.9%。到药后第 15 d 取样检测,0.06%常乐益植素比对照降低 33.3%,0.06%硝酸铈降低 22.6%。直到药后第 22 d 取样检测,0.06%硝酸铈和 0.06%硝酸镧(0.47 mg·kg⁻¹)比对照(0.77 mg·kg⁻¹)降低 39.0%,0.06%常乐益植素(0.53 mg·kg⁻¹)降低 31.2%,而 0.06%硝酸钕(0.65 mg·kg⁻¹)仅降低 15.6%。

2.2 在喷施农药之后,叶面喷施硝酸稀土对菠菜中毒死蜱降解动态的影响

从表 2 可以看出,在喷施农药之后 2 d,叶面喷施不同的硝酸稀土对菠菜中的毒死蜱残留量都有不同程度的降解作用,且随着喷药后时间的延长,毒死蜱在菠菜中的残留量逐渐减少。在药后第 4 d(即喷施稀土后第 2 d)取样检测,喷施稀土对菠菜中的毒死蜱都有比较明显的降解作用。其中 0.06%硝酸镧处理的菠菜中毒死蜱的残留量最低(3.28 mg·kg⁻¹),比对照(5.52 mg·kg⁻¹)降低 40.6%;其次是 0.06%硝酸钕降低 36.9%,0.06%硝酸铈的降解率最低,仅为 10.9%。在药后第 6 d(即喷施稀土后第 4 d)取样检测,喷施 0.06%硝酸镧的毒死蜱残留量为 1.99 mg·kg⁻¹,降解率为 57.5%;0.06%硝酸钕、0.06%常乐益植素和 0.06%硝酸铈的降解率分别为 51.3%、39.7%和 35.5%。到药后第 8 d(即喷施稀土后第 6 d)取样检测,喷施硝酸铈、硝酸镧、硝酸钕、常乐益植素对菠菜中毒死蜱的降解率达到最大,均在 60%以上(表 2)。到药后第 15 d(即喷施稀土后第 13 d)取样检测,喷施硝酸钕、硝酸铈、硝酸镧、常乐益植素对菠菜中毒死蜱的降解率分别为

表 1 叶面喷施不同硝酸稀土对菠菜中毒死蜱残留量的影响(喷农药之前 2 d 喷施稀土)

Table 1 Effects of different rare earths nitrate by foliage spraying on the residue of chlorpyrifos in spinach(2 d before spraying pesticide)

取样时间(喷施农药后)/ d	农药残留量/mg·kg ⁻¹				
	喷清水(对照)	0.06%硝酸铈	0.06%硝酸镧	0.06%硝酸钕	0.06%常乐益植素
4	5.15±0.09 ^{abA}	5.23±0.90 ^{abA}	4.08±0.68 ^{ba}	5.58±0.59 ^{aA}	5.47±0.54 ^{aA}
6	4.03±0.08 ^{aA}	3.47±0.10 ^{ba}	3.14±0.04 ^{cC}	3.18±0.09 ^{cC}	3.35±0.04 ^{baC}
8	1.68±0.27 ^{aAB}	1.20±0.07 ^{baC}	1.56±0.21 ^{aABC}	1.17±0.03 ^{baC}	1.73±0.23 ^{aA}
15	0.84±0.11 ^{aA}	0.65±0.04 ^{abA}	0.84±0.02 ^{aA}	0.73±0.21 ^{abA}	0.56±0.05 ^{ba}
22	0.77±0.04 ^{aA}	0.47±0.03 ^{bd}	0.47±0.01 ^{bd}	0.65±0.02 ^{ba}	0.53±0.03 ^{cC}

注:同行中标记的不同字母表示有差异显著性,小写字母为 5%差异显著水平,大写字母为 1%差异显著水平,以下同。

表 2 叶面喷施不同硝酸稀土对菠菜中毒死蜱残留量的影响(喷农药之后 2 d 喷施稀土)

Table 2 Effects of different rare earths nitrate by foliage spraying on the residue of chlorpyrifos in spinach(2 d after spraying pesticide)

取样时间(喷施农药后)/ d	农药残留量/mg·kg ⁻¹				
	喷清水(对照)	0.06%硝酸铈	0.06%硝酸镧	0.06%硝酸钕	0.06%常乐益植素
4	5.52±0.30 ^{aA}	4.92±0.82 ^{aA}	3.28±0.03 ^{bB}	3.48±0.30 ^{bB}	3.83±0.31 ^{bB}
6	4.68±0.06 ^{aA}	3.02±0.04 ^{bB}	1.99±0.31 ^{aC}	2.28±0.08 ^{aC}	2.82±0.20 ^{bB}
8	2.55±0.08 ^{aA}	1.00±0.06 ^{bB}	1.00±0.15 ^{bB}	1.01±0.05 ^{bB}	1.00±0.10 ^{bB}
15	1.17±0.16 ^{aA}	0.62±0.19 ^{bB}	0.67±0.01 ^{bB}	0.57±0.01 ^{bB}	0.75±0.12 ^{bB}
22	0.81±0.15 ^{aA}	0.38±0.08 ^{bB}	0.48±0.12 ^{bB}	0.44±0.03 ^{bB}	0.49±0.01 ^{bB}

51.3%、47.0%、42.7%和 35.9%。即使到了药后第 22 d(即喷施稀土后第 20 d),喷施稀土对菠菜中的毒死蜱仍然有比较好的降解效果,降解率为 39.5%~53.1%。这与陈元林等^[7]叶面喷施硝酸镧对菠菜中毒死蜱残留降解的结果类似。

此外,表 2 的结果还表明,随着喷药后时间的延长,喷施硝酸稀土对菠菜中毒死蜱的降解率逐渐增大,至药后第 8 d 达到最大,以后又逐渐减小,即使到了药后第 22 d,降解率仍达 30%以上。

就不同的硝酸稀土而言,在药后前 6 d,硝酸镧和硝酸钕对菠菜中毒死蜱的降解效果优于常乐益植素和硝酸铈;到药后第 8 d,所有硝酸稀土处理的降解效果基本处于同一水平线上;之后对毒死蜱的降解又表现出差异。综合来看,硝酸铈和硝酸钕对菠菜中毒死蜱的降解效果较好,其次是常乐益植素和硝酸镧。

3 讨论

3.1 不同喷施硝酸稀土时间对菠菜中毒死蜱残留量的影响不同

由于叶面喷施硝酸稀土的时间不同,其对菠菜中毒死蜱残留量的影响存在明显差异(表 1 和表 2)。从表 1 和表 2 的结果可以看出,药后 2 d 喷施硝酸稀土与药前 2 d 喷施硝酸稀土相比,前者对菠菜中毒死蜱的降解效果明显高于后者,特别是药后第 4、6、8 d 菠菜中毒死蜱的降解率非常明显地高于药前 2 d 喷施硝酸稀土的处理。这些结果说明虽然喷施了相同种类的硝酸稀土和同样的浓度,但由于喷施的时间不同而导致了硝酸稀土对菠菜中毒死蜱的降解效果存有明显的差异。换言之,利用硝酸稀土降解菠菜中的农药残留,采用药后叶面喷施的方法优于药前喷施,在不增加任何投入的情况下,便可使硝酸稀土发挥出对农药残留最大的降解作用。因此在菠菜安全生产中,若采用硝酸稀土降低农药残留,要充分考虑这一因素的影响,提高菠菜食用的安全性。

3.2 叶面喷施硝酸稀土的安全性评价

稀土进入人体的途径主要有两条:一是通过口腔、皮肤呼吸作用;二是通过摄食经消化道吸收。一般稀土进入血液后,轻稀土主要沉积在肝脏,重稀土多沉积在骨骼^[12]。关于硝酸稀土农用是否会带来安全性问题,目前国内有一些研究结果^[13-18]。崔明珍等^[13]研究认为,人类对稀土硝酸盐的日允许摄入量(acceptable daily intake,ADI)为 0.6 mg·kg⁻¹ 体重(以氧化物计为 0.24 mg·kg⁻¹ 体重),按成人 60 kg 体重计算,每人的 ADI 为 14.4 mg(稀土氧化物)。朱为方等^[14]通过对赣南稀土区食谱中稀土分布、人体某些健康项目调查,并结合动物实验结果分析比较,认为成人的 ADI 定为 4.2 mg(稀土氧化物)较妥。按我国居民日常饮食习惯和食物消费量估算了每人每日由食物摄入的稀土总量(以氧化物计)为 2.24 mg,结合动物试验和毒理安全性评价结果,制定了植物性食品中稀土最大残留限量标准^[15]。

在叶面喷施硝酸稀土的安全性方面,根据陈元林^[16]的研究结果,叶面喷施 0.06%硝酸镧,在喷施之后第 7 d 取样分析,小白菜地上部的 La 含量为 0.097~0.102 mg·kg⁻¹(折合 La₂O₃ 0.228~0.239 mg·kg⁻¹),远远低于 GB2762—2005《食品中污染物限量》中规定的植物性食品中稀土最大残留限量 0.7 mg·kg⁻¹^[15]。严重玲等^[17]研究结果表明,叶面喷施 0.01%、0.03%、0.05%硝酸稀土,在 pH6.5 的土壤上生长的菠菜,其地上部的稀土氧化物含量分别为 0.611、0.658 和 0.696 mg·kg⁻¹,比未喷施稀土(0.554 mg·kg⁻¹)分别增加 10.3%、18.8%和 25.6%。从这些研究结果来看,叶面喷施硝酸稀土虽然对蔬菜产品中的稀土氧化物残留量产生一定影响,但并未超过植物性食品中稀土最大残留限量,因此是安全的。据严重玲等^[17]测定,河南商丘稀土微肥厂生产的稀土微肥含 La 21.32%~22.87%,Ce 39.08%~41.51%,Nd 12.85%~14.57%。可见农用稀土是以镧、铈、钕为主的镧系元素混合物。本

试验选择硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕和常乐益植素作为农药残留降解制剂,采用叶面喷施的方法使用,不会对菠菜中的稀土氧化物残留(植物性食品中稀土最大残留限量为 $0.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,未对菠菜作具体限量规定)产生很大影响,食用是安全的。杨先科等^[18]通过对稀土毒性的分析、农用稀土辐射水平调查、农作物及土壤中稀土残留的研究认为,稀土微肥在现行施用量的条件下,对人体健康是安全的,不会对环境、水体、农田生态环境造成污染。

3.3 硝酸稀土降解毒死蜱的机理分析

毒死蜱(Chlorpyrifos)的化学名称为O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,其分子中含有3个酯键,即2个第三位上的烃基酯键和1个磷酸酯(吡啶基)键,有利于水解。Komiya等^[19]研究发现,镧系元素 La^{3+} 和 Ce^{3+} 能在生理条件($\text{pH}7.2$, $30\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)下将线性DNA水解为DNA片断,并选择性切断5'端的P-O键。康玉专等^[20]研究了稀土元素离子对5'-腺苷-磷酸(5'-AMP)和5'-鸟苷-磷酸(5'-GMP)的催化水解断裂作用。结果表明,在温和条件下, Ce^{3+} 对5'-GMP有较好的断裂作用, $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Eu^{3+} 对5'-GMP也有一定的水解断裂作用,表明稀土元素离子可特异地切断DNA。沈鹤柏等^[21]研究表明, Ce^{3+} 需要有氧气存在的条件下,氧化生成 Ce^{4+} 后才能切断Oligomers DNA。 Ce^{4+} 在酸性、碱性条件下都能水解断裂Oligomers DNA,但反应机理不同。 Ce^{4+} 对Oligomers DNA的切断属水解切断,由增强Raman光谱的研究可推断 Ce^{4+} 可以水解断裂Oligomers DNA中5'位和3'位的磷酸二酯键。由此可以认为,叶面喷施硝酸稀土之所以能够降解菠菜中的毒死蜱,很可能是稀土元素离子水解断裂毒死蜱中的磷酸酯键的结果。

4 结论

我国是农药生产和使用大国,在目前生产条件下,要想彻底不用农药就能获得蔬菜丰产是很困难的,特别是在炎热的夏季或病虫害多发的季节。随着农产品贸易的全球化以及保障消费安全的需要,农药残留作为技术壁垒在国际农产品贸易中的作用越来越明显,农产品中的农药最大残留限量(Maximum residue limit, MRL)变得越来越严格。例如2005年我国菠菜中毒死蜱的MRL从以前的 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[22],日本标准规定菠菜中毒死蜱的MRL为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,欧盟的MRL为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[23]。菠菜中

毒死蜱的MRL提高,不仅对我国菠菜出口带来很大的冲击和影响,而且对我国菠菜的安全生产提出了更高的要求。虽然农产品中农药残留的降解方法有很多研究报道,但在农业生产上真正能够可行利用的尚不多见。本研究结果表明,叶面喷施硝酸稀土对菠菜中毒死蜱残留的降解具有比较好的效果,且药后叶面喷施的效果优于药前喷施;在硝酸稀土种类的选择上,首先选择硝酸铈和硝酸钕,其次是常乐益植素和硝酸镧。因此,在菠菜安全生产中推行硝酸稀土降解毒死蜱的方法在技术上是可行的,而且在生产上应用既简便可行,又经济安全。

参考文献:

- [1] 张德纯, 刘中笑. 日本“肯定列表制”对我国蔬菜出口的影响[J]. 中国蔬菜, 2006(5): 1-3.
ZHANG De-chun, LIU Zhong-xiao. Effect of “positive list system” on export of China vegetable[J]. *Journal of China Vegetables*, 2006(5): 1-3.
- [2] 边全乐. 使用毒死蜱的安全性[J]. 中国农学通报, 1997, 13(6): 71.
BIAN Quan-le. Safety of chlorpyrifos using[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 1997, 13(6): 71.
- [3] 陈振德, 陈雪辉, 冯明祥, 等. 毒死蜱在菠菜中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4): 728-731.
CHEN Zhen-de, CHEN Xue-hui, FENG Ming-xiang, et al. Residue dynamics of chlorpyrifos in spinach[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(4): 728-731.
- [4] 陈振德, 袁玉伟, 陈雪辉, 等. 毒死蜱在韭菜中的残留动态研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(6): 41-43.
CHEN Zhen-de, YUAN Yu-wei, CHEN Xue-hui, et al. Residual dynamics of chlorpyrifos in Chinese chive[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(6): 41-43.
- [5] 万强, 田际裕, 彭海华, 等. 稀土提高农产品产量、改善品质和降低农药残留量效果的研究[J]. 稀土, 1998, 19(5): 49-55.
WAN Qiang, TIAN Ji-rong, PENG Hai-hua, et al. Effect of rare earth increasing yield and improving quality and reducing pesticide residue in crop products[J]. *Chinese Rare Earths*, 1998, 19(5): 49-55.
- [6] 贺超兴, 王怀松, 张志斌, 等. 稀土植宝处理对大棚小白菜产量及农药残留量的影响[J]. 中国蔬菜, 2001(6): 13-14.
HE Chao-xing, WANG Huai-song, ZHANG Zhi-bin, et al. Effect of leaf spraying rare earth “Zhibao” solution on yield and pesticide residue in non-heading Chinese cabbage (*Brassica var. communis*) [J]. *China Vegetables*, 2001(6): 13-14.
- [7] 陈元林, 陈振德, 于业志. 喷施硝酸镧水溶液对菠菜中毒死蜱残留的影响[J]. 稀土, 2007, 28(4): 71-74.
CHEN Yuan-lin, CHEN Zhen-de, YU Ye-zhi. Effect of spraying lanthanum nitrate on chlorpyrifos residue in spinach[J]. *Chinese Rare Earths*, 2007, 28(4): 71-74.
- [8] 汪东风, 罗轶, 杜德红, 等. 铈配合物对有机磷农药的降解作用[J]. 中国海洋大学学报, 2004, 34(4): 577-581.
WANG Dong-feng, LUO Yi, DU De-hong, et al. Organophosphorous

- pesticide degradation by cerium complexes[J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 2004, 34(4):577-581.
- [9] 杜德红,汪东风,孙继鹏,等.茶叶多糖及其铈配合物对质粒DNA及有机磷农药的降解作用[J].中国稀土学报,2005,23(1):118-121.
DU De-hong, WANG Dong-feng, SUN Ji-peng, et al. Effect of complex coordinating tea polysaccharida with cerium on degradation of plasmid DNA and organophosphorous pesticides[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2005, 23(1):118-121.
- [10] 陈振德,汪东风,王文娇,等.海藻多糖稀土配合物对蔬菜中有机磷农药的降解作用[J].生态毒理学报,2008,3(2):183-188.
CHEN Zhen-de, WANG Dong-feng, WANG Wen-jiao, et al. Effects of complexes of alga polysaccharide with rare earth on degradation of organophosphorous pesticide residues in vegetables[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3(2):183-188.
- [11] GB/T 5009.145—2003,植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S].
GB/T 5009.145—2003, Determination of organophosphorus and carbamate pesticide multiresidues in vegetable foods[S].
- [12] 汪洋,聂刘旺,陈启龙.稀土元素的生物安全性探讨[J].生物学杂志,2004,21(2):4-6.
WANG Yang, NIE Liu-wang, CHEN Qi-long. A research on the biological security of rare earths[J]. *Journal of Biology*, 2004, 21(2):4-6.
- [13] 崔明珍,纪云晶,董辛尧,等.稀土硝酸盐的慢性毒性及致癌稀土实验[J].中国稀土学报,1987,5(2):67-72.
CUI Ming-zhen, JI Yun-jing, DONG Xin-yao, et al. Study on the chronic toxicity and carcinogenicity of rare earth nitrates[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 1987, 5(2):67-72.
- [14] 朱为方,徐素琴,邵萍萍,等.赣南稀土区生物效应研究——稀土日允许摄入量[J].中国环境科学,1997,17(1):63-66.
ZHU Wei-fang, XU Su-qin, SHAO Ping-ping, et al. Investigation on intake allowance of rare earth—a study on bio-effect of rare earth in South Jiangxi[J]. *China Environmental Science*, 1997, 17(1):63-66.
- [15] GB2762—2005,食品中污染物限量[S].
GB2762—2005, *Maximum levels of contaminants in food*[S].
- [16] 陈元林.稀土缓解有机磷农药对蔬菜胁迫及降解效果的研究[D].青岛:中国海洋大学,2006.
CHEN Yuan-lin. Alleviating for the organophosphorus pesticide stress on the vegetables and degradation by rare earth[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006.
- [17] 严重玲,洪业汤,林鹏,等.酸雨胁迫及稀土农用条件下菠菜及其土壤中稀土元素的赋存[J].中国稀土学报,2002,20(3):274-278.
YAN Chong-ling, HONG Ye-tang, LIN Peng, et al. Accumulation of rare earth elements in spinach and soil under condition of using rare earth and acid rain stress[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2002, 20(3):274-278.
- [18] 杨先科,李敏,李义,等.稀土农用对环境的影响[J].地球与环境,2005,33(1):68-70.
YANG Xian-ke, LI Min, LI Yi, et al. Effects of applying rare earth elements to environment in agriculture[J]. *Earth and Environment*, 2005, 33(1):68-70.
- [19] Komiyama M, Matsumoto Y, Yashiro M, et al. Lanthanide metal complexes for the hydrolysis of linear DNA[J]. *Molecular Catalysis*, 1993, 84(1):21-25.
- [20] 康玉专,沈鹤柏,胡岗,等.稀土元素对5'-腺苷酸和5'-鸟苷酸的催化水解作用[J].上海师范大学学报(自然科学版),1999,28(4):65-71.
KANG Yu-zhuan, SHEN He-bai, HU Gang, et al. Hydrolytic cleavage of adenosine-5'-monophosphate and guanosine-5'-monophosphate by rare earth metal ions[J]. *Journal of Shanghai Normal University(Natural Science Edition)*, 1999, 28(4):65-71.
- [21] 沈鹤柏,夏静芬,杨海峰,等.Ce离子水解断裂Oligomers DNA中磷酸二酯键[J].中国科学:B辑,2001,31(2):178-182.
SHEN He-bai, XIA Jing-fen, YANG Hai-feng, et al. Hydrolysis of phosphate diester bond in Oligomers DNA by cerium ion[J]. *Science in China:Series B*, 2001, 31(2):178-182.
- [22] GB2763—2005,食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2005.
GB2763—2005, Maximum residue limits for pesticides in food[S]. Beijing:China Standards Press, 2005.
- [23] 林维宣.各国食品中农药兽药残留限量规定[M].大连:大连海洋大学出版社,2002.
LIN Wei-xuan. The compilation of residue limits standards for pesticide and veterinary drugs in foodstuffs in the world[M]. Dalian:Dalian Maritime University Press, 2002.