

两种叶菜类蔬菜对毒死蜱的吸收转移规律

张志勇, 余向阳, 王冬兰, 张存政, 刘贤进

(江苏省农业科学院食品质量安全与检测研究所, 南京 210014)

摘 要:采用水培方法,研究了毒死蜱对两种叶菜类蔬菜菠菜和生菜生长的影响、在不同培养液中的降解速度以及在蔬菜中的吸收和转移规律。结果表明,低浓度毒死蜱(1.0 和 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对两种供试蔬菜的生长没有明显影响,但高浓度毒死蜱($100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对两种蔬菜的生长均有一定的影响,而且生菜对毒死蜱较菠菜更为敏感。两种蔬菜均能明显促进毒死蜱在溶液中的降解,在不同溶液中的降解速度如下:菠菜-培养液>生菜-培养液>塘水>培养液。两种供试蔬菜对毒死蜱均有很强的吸收能力,而且具有相似的吸收规律。毒死蜱在菠菜根中达到最大吸收值所需的时间比生菜根所需的时间短,但在茎和叶中所需的时间两种蔬菜相同。

关键词:叶菜类蔬菜;毒死蜱;毒性;吸收转移

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)03-0426-05

Uptake and Translocation of Chlorpyrifos in Two Leafy Vegetables

ZHANG Zhi-yong, YU Xiang-yang, WANG Dong-lan, ZHANG Cun-zheng, LIU Xian-jin

(Institute of Food Safety, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Using water-culture method, the effect of chlorpyrifos on the growth of leafy vegetables (spinach and romaine lettuce), the degradation of chlorpyrifos in different culture solutions, and the uptake and translocation of chlorpyrifos in vegetables were studied. Our results showed that chlorpyrifos at low concentrations (1.0 and $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) had no significant inhibitory effects on the growth of vegetables. However, chlorpyrifos at a higher concentration ($100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) had significant inhibitory effects on the growth of vegetables and romaine lettuce appeared to be more sensitive to chlorpyrifos at this concentration than spinach. Both tested vegetables greatly accelerated degradation of chlorpyrifos in culture solutions. The degradation rates of chlorpyrifos in solutions were as follows: nutrition solution with spinach > nutrition solution with romaine lettuce > pond water > nutrition solution. Both tested vegetables demonstrated strong uptake capabilities and similar uptake patterns. The time reaching chlorpyrifos maximum uptake by spinach root was shorter than that by romaine lettuce root, but that by stems and leaves of two cabbages was about the same.

Keywords: leafy vegetable; chlorpyrifos; phytotoxicity; uptake and translocation

有机磷类农药毒死蜱具有高效低毒广谱杀虫效果,具有触杀、胃毒和熏蒸作用,广泛应用于叶菜类和瓜果类蔬菜的害虫防治。在传统的农业生产中,农药的利用率仅为20%左右,大量的农药残留在农作物或者土壤里,自然降解周期长且降解率不高,土壤中的农药残留最终会进入水体,形成农业面源污染。由于农药长期、大量特别是不合理使用,蔬菜中农药残留

受到普遍重视和关注。蔬菜中农药残留的形成途径主要有两个:一是农药在农田内的直接施用,其造成农药残留主要是通过以下3个途径即:根部从土壤中吸收,并通过韧皮部运输到地上部分;叶面气孔吸收悬浮于大气中的污染物颗粒;污染物直接与植物表皮接触,透过蜡质层扩散进入植物体内,这是农药残留形成的主要途径^[1-2]。二是通过食物链和生物富集作用途径,生物富集和食物链连锁反应可使农药残留浓度提高几十倍,甚至几十万倍。因此,即使自然界存在的农药残留量极其微量,但因人类处在食物链末端,农药残留对人类的健康具有很大的威胁性。

目前有关毒死蜱残留的研究主要集中在检测方

收稿日期:2009-08-17

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD08A03)

作者简介:张志勇(1979—),男,湖北仙桃人,博士,助研,主要从事农产品中农药残留研究。E-mail: yzuzzy@163.com

通讯作者:刘贤进 E-mail: jaasliu@jaas.ac.cn

法、残留监控(标准)、植物修复以及残留去除(降解)技术等方面。如阳娟^[9]报道了鸢尾、水葱和菖蒲3种水草对水中毒死蜱的去除贡献分别为39.98%、62.37%和65.29%,但有关农药对蔬菜的生长影响以及其在蔬菜不同部位的吸收转运规律方面的研究较少。本试验采用水培方法,研究了添加不同浓度毒死蜱培养液对菠菜和生菜生长的影响,毒死蜱在不同培养溶液中的降解规律,同时探讨了不同暴露时间下菠菜和生菜根、茎和叶中毒死蜱的残留水平,以期科学认识蔬菜中农药残留来源和蔬菜中农药残留风险评估以及蔬菜的安全生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪,配 FPD 检测器和 DB-17 毛细管柱(30 m×0.53 mm),安捷伦科技有限公司;RXZ-50A 人工气候箱,宁波江南仪器厂;去离子水净化系统,Labconco 公司。

1.1.2 试剂

毒死蜱标样(纯度>99%),购自农业部环境保护科研监测所,毒死蜱原药(纯度95%)由江苏宝灵化工股份有限公司提供。培养液用双蒸水配制,其组成如下(mg·L⁻¹):KNO₃ 200, CaCl₂·2H₂O 300, MgSO₄·7H₂O 250, KH₂PO₄ 68, Na₂EDTA 37, H₃BO₃ 0.61, MnCl₂·4H₂O 0.36, ZnSO₄·7H₂O 0.29, CuSO₄·5H₂O 0.05, Na₂MoO₄·2H₂O 0.01。

1.2 试验设计

1.2.1 供试蔬菜

供试叶菜类蔬菜分别为菠菜(*Spinacia oleracea* L.)和生菜(*Lactuca sativa* L. var. *romana* Hort.)。两种蔬菜种子经催芽,育苗、预培养15 d(株高5 cm左右),选择生长势较为一致的蔬菜植株洗根后移入玻璃培养器皿中,每盆20株,培养过程中适量补充营养液,并维持液面高度在蔬菜根茎接合部^[4]。

1.2.2 毒死蜱对蔬菜生长的影响

两种供试蔬菜苗在玻璃培养皿中使用培养液培养20 d(株高约15 cm),选择生长势较为一致的蔬菜植株,测量其根长、株高和鲜重,用自来水洗根后移入分别添加1.0、10.0和100.0 mg·L⁻¹的毒死蜱培养液中,16 d后从培养液中取出蔬菜植株,用自来水冲洗根系,滤纸吸干表面水分后,再测量其根长、株高和鲜重。培养过程中适量补充不含毒死蜱的营养液以维持

液面高度。培养过程中人工气候箱白天温度为(25±1)℃,夜间温度(15±1)℃,光暗比为16:8,光照强度340 lx,实验中每处理重复3次。

1.2.3 毒死蜱在蔬菜中的吸收和转移

参考 Li 等的方法^[9]。选择株高和长势一致的蔬菜植株,用尼龙绳将5棵蔬菜苗固定在一起,放入盛有100 mL 培养液三角瓶中,瓶口与蔬菜植株的间隙处用海绵塞紧,并调节植株高度使培养液液面正好在蔬菜植株根茎接合处,预培养3 d后,将培养液换成含有1.0 mg·L⁻¹的毒死蜱培养液。同时设3个对照:(1)空白培养液(不含毒死蜱)中分别培养两种蔬菜植株;(2)培养液中添加1.0 mg·L⁻¹的毒死蜱,但无蔬菜植株,瓶口用瓶塞塞紧;(3)塘水(理化性质未分析,取自江苏省农业科学院池塘)中添加1.0 mg·L⁻¹的毒死蜱,但无蔬菜植株,瓶口用瓶塞塞紧。培养过程中适量补充不含毒死蜱的营养液,并维持液面高度。培养条件同上,实验中每处理重复3次。

1.3 样品采集与处理

分别在处理当日和处理后1、2、3、4、6、8、10、12、14、16 d 取蔬菜植株根、茎、叶和水样,并分析其毒死蜱含量。

1.4 样品中毒死蜱残留分析方法

参照余向阳等的方法^[6]并加以改进。培养液和水中毒死蜱残留量测定方法:5 mL 水溶液用5 mL 石油醚提取, N₂ 吹干,丙酮定容后直接用于 GC-SPD 测定;蔬菜植株根、茎和叶中毒死蜱残留量的测定:蔬菜组织称重后,剪碎,加入10 mL 乙腈,匀浆后加入1 g 无水 Na₂SO₄ 和1 g NaCl,在4℃下5 000 r·min⁻¹离心10 min,取0.5 mL 上清液,过0.22 μm 微孔滤膜后,直接用于 GC-SPD 测定。蔬菜植株根、茎和叶的毒死蜱回收率分别为81%~98%,84%~97%和85%~94%,在水溶液中的回收率为92%~98%,农药最低检出限为0.02 mg·kg⁻¹。

1.5 数据处理

采用 DPS 软件(7.05)进行 Duncan's 方差分析。采用一级动力学方程式($C_t = C_0 e^{-kt}$)计算毒死蜱在不同溶液中的降解^[7]。式中 C_t 为处理 t 日后的浓度, C_0 为原始浓度, k 为一级动力学方程降解常数,半衰期($t_{1/2}$) = $\ln 2/k$ 。

2 结果与讨论

2.1 毒死蜱对两种蔬菜生长的影响

处理16 d后,两种叶菜类蔬菜根长、株高和鲜重

等数量性状见表 1。与对照相比,含有高浓度(100.0 mg·L⁻¹)毒死蜱培养液对两种叶菜类蔬菜的生长均有显著影响,但生菜对毒死蜱较菠菜更为敏感,所有含毒死蜱培养液对菠菜的根长、株高和鲜重在显著水平均没有影响($P<0.01$),只有在高浓度(100.0 mg·L⁻¹)时对菠菜的鲜重在极显著水平有影响($P<0.01$)。毒死蜱在高浓度(100.0 mg·L⁻¹)时对生菜的根长、株高和鲜重在显著水平和极显著水平均有影响,在较低浓度(1.0 或 10.0 mg·L⁻¹)时对生菜的生长均没有影响。

表 1 毒死蜱对菠菜和生菜生长的影响

Table 1 Effects of chlorpyrifos on vegetable plants growth as compared to control

添加浓度/ mg·L ⁻¹	菠菜			生菜		
	根长/cm	株高/cm	鲜重/g	根长/cm	株高/cm	鲜重/g
0.0(对照)	3.32 A	19.81 A	2.36 A	3.02 A	21.22 A	2.66 A
1.0	3.32 A	21.22 A	2.12 A	3.01 A	20.18 A	2.41 A
10.0	3.26 A	20.11 A	2.22 A	2.91 A	21.23 A	2.54 A
100.0	3.31 A	19.91 A	1.81 B	2.36 B	19.81 B	1.91 B

注:大写字母表示极显著关系($P<0.01$)。

2.2 毒死蜱在不同溶液中的残留

毒死蜱在不同培养溶液中的残留结果表明,在所有处理时间下,毒死蜱在有两种叶菜类蔬菜植株的培养液中具有相似的降解规律,在无蔬菜植株的培养液中的降解最慢,在无蔬菜植株塘水中的降解速度次之,而在有菠菜植株的培养液中的降解速度最快。因此,菠菜和生菜这两种叶菜类蔬菜对毒死蜱均有较强的吸收和富集能力。在处理 16 d 后,毒死蜱在无蔬菜植株的培养液中只降解了 42%,在无蔬菜植株的塘水中降解了 93%,而在有蔬菜植株的培养液中的降解达到 95%以上(图 1)。毒死蜱在无蔬菜植株的培养液、无蔬菜植株的塘水、有菠菜植株的培养液和有生菜植株的培养液中的半衰期分别为 19.7、4.1、3.4 和 3.6 d(表 2)。影响农药残留降解速度的因素可分为 3 类:农药自身的理化性质及其使用方法、农药残留降解的环境条件以及农药受体^[8]。农药在水中的溶解性是影响农药降解速度的主要理化性质之一,一般水溶性农药在环境中的残留降解较快。由于毒死蜱在水中的溶解度较小(2.0 mg·L⁻¹)^[9],而且本试验所使用的培养液水溶液为双蒸水,微生物含量少,因此在没有蔬菜植物的培养液中,其降解速度最慢。

2.3 两种蔬菜对毒死蜱的吸收与转移

在不同暴露时间下菠菜和生菜根、茎和叶中毒死蜱的含量变化如图 2 和图 3 所示。两种供试叶菜类蔬

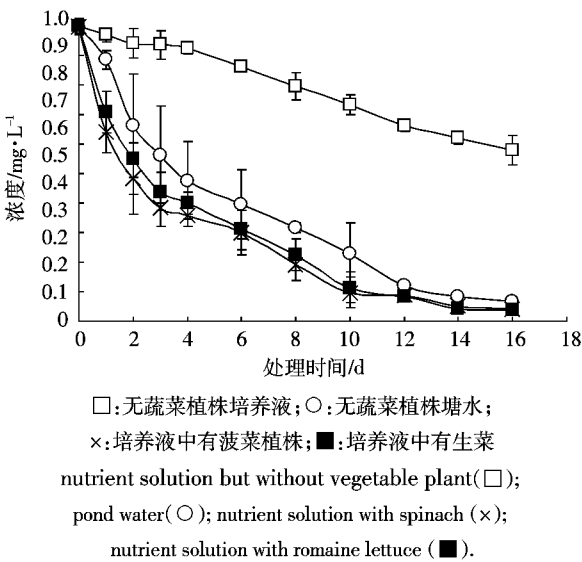


图 1 毒死蜱在不同溶液中的消解动态

Figure 1 Disappearances of chlorpyrifos in different solutions

表 2 毒死蜱在不同溶液中的降解参数

Table 2 Degradation parameter of chlorpyrifos in different treatment solutions

处理	$C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$k/1\cdot\text{d}^{-1}$	r^2	$t_{1/2}/\text{d}$
无蔬菜植株培养液	1.026	0.035	0.982	19.7
无蔬菜植株塘水	1.010	0.168	0.981	4.1
菠菜-培养液	0.803	0.191	0.983	3.4
生菜-培养液	0.918	0.204	0.987	3.6

菜对毒死蜱具有相似的吸收与转移规律。在处理 5~7 d,两种蔬菜根、茎和叶中毒死蜱含量急剧上升。在达到最大吸收值后,随着暴露时间的延长,其含量又急剧下降,同时培养液中毒死蜱的含量也明显降低。在所有暴露时间下,菠菜和生菜的根、茎和叶中毒死蜱的含量顺序如下:根>茎>叶。

菠菜根、茎和叶中毒死蜱含量在处理 4、8 和 6 d 达到最大值,分别为 60.70、3.96 和 1.50 mg·kg⁻¹。在处理 24 h 后,毒死蜱在菠菜根、茎和叶中的含量分别为 15.86、0.80 和 0.05 mg·kg⁻¹,分别是其最大吸收量的 15.9%、20.1%和 3.1%。在处理结束时(16 d),菠菜根、茎和叶中的含量分别为 13.29、1.40 和 0.003 mg·kg⁻¹,分别是其最大吸收量的 19%、35%和 0.2%。与菠菜相比,生菜根、茎和叶中毒死蜱含量在处理 8、8 和 6 d 后达到最大值,分别为 61.25、3.57 和 0.99 mg·kg⁻¹。在处理 24 h 后,生菜根、茎和叶中毒死蜱的含量分别为 11.65、0.55 和 0.05 mg·kg⁻¹,分别是最大吸收量的 19%、15%和 3.0%。处理 16 d 后,生菜根、茎和叶中毒死蜱含量分别为 6.89、0.25 和 0.001 mg·kg⁻¹,分

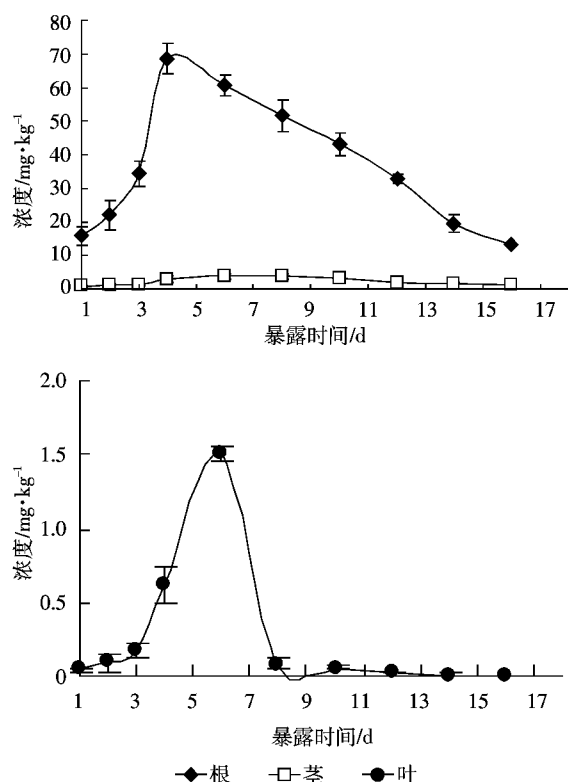


图2 不同暴露时间下菠菜根茎叶中毒死蜱含量

Figure 2 Chlorpyrifos concentrations in spinach root, stem and leaf as a function of uptake time

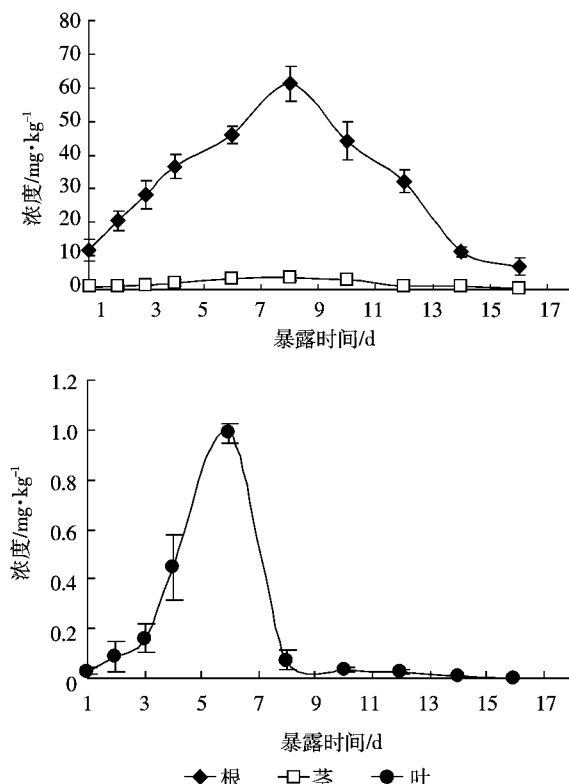


图3 不同暴露时间下生菜根茎中毒死蜱含量

Figure 3 Chlorpyrifos concentrations in romaine lettuce root, stem and leaf as a function of uptake time

别是其最大吸收量的 11.2%、6.9 和 0.1%。

随着暴露时间的延长, 毒死蜱在植株-培养液系统中的总量会随着减少。毒死蜱在培养液中的含量减少的原因主要有植物吸收、在水中的降解以及挥发; 而在植物体内的减少的主要原因有: (1) 蔬菜的生长稀释作用, 包括蔬菜的生长、从蔬菜植物向溶液中释放以及由于植物的蒸腾作用而挥发等; (2) 毒死蜱在植物体内的代谢; (3) 部分毒死蜱与植物组织形成结合残留物而无法提取^[10]。

试验结果表明, 蔬菜植株通过根系吸收毒死蜱后, 再通过植物的蒸腾作用向茎和叶转运。但毒死蜱在两种供试蔬菜植株体内的迁移能力均较低, 大部分被根系吸收和固定, 向地上部分(茎和叶)转移的量比较少。毒死蜱从菠菜根部向茎、叶平均迁移量仅分别为 7% 和 0.5%, 从生菜根部向茎、叶平均迁移量仅分别为 5% 和 0.5%。若土壤或水体中含有毒死蜱时, 蔬菜根部较茎和叶更易受到其毒害, 但它却为农药向地上部分转移提供了良好的缓冲屏障。

植物对有机污染物的吸附能力, 与植物特性(如脂肪含量、含水量等)、有机污染物的性质(如 K_{ow} 值、

pH 值等) 以及环境因素如污染强度等均呈显著的相关性^[11-14]。本试验中, 尽管两种供试叶菜类蔬菜对毒死蜱的吸收和转移具有相似的规律, 但在达到最大吸收值时所需要的时间和最大吸收量等方面仍然存在差别, 这或许与两种供试蔬菜植物中的脂肪含量和含水量存在着差异有密切关系。另外, 为了更好地预测蔬菜从环境中所吸收有机污染物的量, 建立能够预测污染物在环境-植物系统迁移的动力学或平衡模型具有非常重要的理论和实际意义。

3 结论

(1) 低浓度的毒死蜱(1.0 和 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对两种供试叶菜类蔬菜菠菜和生菜的生长均无明显影响, 但高浓度的毒死蜱(100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 能对两种蔬菜的生长有明显的抑制作用。

(2) 毒死蜱在有植物种植的培养液中的降解速度明显快于无植物种植的培养液, 因此对受到毒死蜱污染的水体和土壤可以考虑采用种植适当植物的方式来修复。

(3) 菠菜和生菜对毒死蜱均有很强的吸收作用,

而且吸收规律相似;但不同吸收部位之间对毒死蜱的吸收和累积差异较大,吸收累积能力为:根>茎>叶。蔬菜吸收富集农业环境中的残留农药是蔬菜中农药残留的主要来源之一。

参考文献:

- [1] Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(12):2905-2914.
- [2] Li H, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:4864-4870.
- [3] 阳 娟. 几种水生植物对毒死蜱的去除能力[D]. 武汉:华中农业大学植物科技学院, 2008.
- YANG Juan. The removing of chlorpyrifos from water by different hydrophobes[D]. Wuhan: College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, 2008.
- [4] 高彦征, 朱利中, 胡晨剑, 等. Tween80 对植物吸收菲和芘的影响[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4):713-718.
- GAO Yan-zheng, ZHU Li-zhong, HU Chen-jian, et al. Effects of Tween 80 on plant uptake of phenanthrene and pyrene from water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(4):713-718.
- [5] Li H, Sheng G Y, Sheng W T, et al. Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass[J]. *Chemosphere*, 48, 335-341.
- [6] 余向阳, 赵于丁, 王冬兰, 等. 毒死蜱和三唑磷对斑马鱼头部 AChE 活性影响及在鱼体富集[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2452-2455.
- YU Xiang-yang, ZHAO Yu-ding, WANG Dong-lan, et al. Impact on the activity of acetylcholinesterase (AChE) in head and bioconcentration in zebrafish (*Brachydanio rerio*) after chronic exposure to chlorpyrifos and triazophos[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2452-2455.
- [7] Gao J P, Garrison W, Hoehamer C, et al. Uptake and phytotransformation of organophosphorus pesticides by axenically cultivated aquatic plants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48: 6114-6120.
- [8] 张大弟, 张晓红. 农药污染与防治[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- ZHANG Da-di, ZHANG Xiao-hong. Pesticide pollution and management[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [9] Yu Y L, Wu X M, Li S N, et al. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141: 428-433.
- [10] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals[J]. *Environment Science Technology*, 2006, 40: 45-52.
- [11] Ling W T, Zhu L Z, Gao Y Z, et al. Root uptake and its prediction model of PAHs from soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25: 2320-2325.
- [12] Paterson S, Mackay D, Mcfarlane C. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere[J]. *Environment Science Technology*, 1994, 28: 2259-2256.
- [13] Gao Y Z, Zhu L Z, Ling W T. Application of the partition-limited model for plant uptake of organic chemicals from soil and water[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 336: 171-182.
- [14] Su Y H, Zhu Y G. Bioconcentration of atrazine and chlorophenols into roots and shoots of rice seedlings[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139: 32-39.