

农产品中菊酯类农药残留降解动态研究进展

周刚, 丁伟* (西南大学植物保护学院, 重庆 400716)

摘要 从物理方法、化学方法和生物方法几方面介绍了农产品中菊酯类农药残留降解动态研究进展。

关键词 农产品; 菊酯类农药; 残留

中图分类号 S481.8 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2008)05-01939-03

Research Progress on the Pyrethroid Pesticide Residue Degradation Dynamics in Farm Produce

ZHOU Gang et al (College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400716)

Abstract The research progress on the pyrethroid pesticide residue degradation dynamics in farm produce was introduced.

Key words Farm produce; Pyrethroid pesticide; Residu

拟除虫菊酯是继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯之后具有生物活性优异、环境相容性较好的一类广谱性杀虫剂,在国际农药市场中占 19% 的份额,在防治卫生害虫和农作物害虫中占有重要地位。具有性质稳定,不易光解,无特殊臭味及安全系数高,使用浓度低,击倒作用强,用药量少,毒性相对低,药效快等优点。目前,人工合成的拟除虫菊酯类化合物已占世界农药市场的 1/4^[1]。拟除虫菊酯类杀虫剂广泛使用的同时也带来了环境污染和食品安全等问题^[2-3]。我国相关部门对此予以高度重视,并采取一些积极应对措施,提出了物理、化学、生物等处理方法,对遏制农药残留起到了一定作用。

1 物理方法去除农产品中菊酯类残留农药

1.1 储藏、去壳、剥皮 农产品采收后,仍能继续进行呼吸和新陈代谢活动,在贮藏期间,空气中的氧气等活性物质对残留农药可进一步氧化分解。另外,菊酯类农药大多数直接使用于作物的表面,无内吸性,残留农药基本上在农产品外表皮,对一些有皮的瓜类、块茎类作物,去壳、剥皮后农药残留量大大降低。

1.2 洗涤 菊酯类农药易被蔬菜表皮的蜡质层所固定,不溶于水,张晓红用 2% 白猫洗涤剂浸洗蔬菜,去除氰戊菊酯效果达 33.56%~52.83%^[4]。张俊亭用自己研制的蔬果专用清洗剂对黄瓜、苹果和梨子上的残留氯氰菊酯进行去除试验,结果表明,去除效果分别为 67.85%、78.33%、71.05%^[5]。

1.3 高温分解 菊酯类农药随着温度的升高分解会加快,残留农药会有不同程度消解。张晓红研究表明,用电炉水煮方法处理蔬菜对氰戊菊酯的去除率可达 35.80%,高温热处理会使残留菊酯类农药去除得比较彻底^[6]。

1.4 超声波洗涤 超声波最初应用于水污染控制,超声波震荡具有振荡频率高、强度大的特点,加速了农药分子的运动,增加农药分子溶出的机率,可被用于农产品中残留农药的消解,该方法解决了常规浸泡农药溶出慢、耗时长的问题。张晓红用超声波处理蔬菜中的农药残留,对氰戊菊酯的去除效果也较好^[6]。

2 化学方法去除农产品中菊酯类残留农药

2.1 光解 光解的作用机理是通过施加高能量,加速农药分子中的酯键断裂而引起消解的作用,对农产品组织内部

残留农药有良好的消解作用,目前国内常用紫外照射对大批量农产品进行消毒处理。林淦等研究拟除虫菊酯类农药降解菌阴沟肠杆菌 w10j15 菌株,经紫外线诱变后,筛选出突变株 55 株。降解力较强的 UW19 对联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯的降解率分别达 70.40%、84.04%、70.87%^[7]。朱忠林研究发现,溴氰菊酯农药在 300 W 低压汞灯下光消解反应很快,短时期内便可消失^[7]。陈梅兰研究表明,高压汞灯与太阳光两种光源对溴氰菊酯的消解均有加速作用^[8]。何华研究表明,富右旋反式丙烯菊酯、ES-生物丙烯菊酯、右旋丙烯菊酯 3 种菊酯类农药在氨灯下的光解均呈一级动力学反应^[9]。

光催化消解技术是近 20 年来逐渐发展起来的,光催化的基本原理:当半导体氧化物纳米粒子受到大于禁带宽度能量的光子照射后,电子从价带跃迁到导带,产生了电子-空穴对,电子具有还原性,空穴具有氧化性,空穴与氧化物半导体纳米粒子表面的 OH⁻ 反应生成氧化性很高的·OH 自由基,活泼的·OH 自由基可以把许多难降解的有机物氧化为 CO₂ 和水。其原理是将农药进行转化处理而不是简单的分离处理,因其具有优越性而得到广泛应用。目前光消解所用催化剂有 ZnO、ZnS、CdS、CdSe、SnO₂、AgI、Fe₂O₃、TiO₂ 等^[10]。胡季帆研究了锐钛矿纳米 TiO₂ 作用对顺反氯氰菊酯类农药的光催化消解,结果表明,适量的 TiO₂ 对光消解有催化作用^[11]。毕刚等选择了具有抗氧化作用或光屏蔽作用的 6 种物质,测定了它们在不同浓度配比、不同光照时间、不同充气条件下对这 4 种拟除虫菊酯光解稳定性的影响,结果表明,它们对拟除虫菊酯有不同程度的光稳定作用,光屏蔽型稳定剂对浓度的变化更为敏感,耗氧型稳定剂由于自身的消耗对光照时间、充氧条件敏感^[12],由此可见,不同的环境条件对拟除虫菊酯类农药的残留产生较大影响,同时,光稳定剂可增强拟除虫菊酯光稳定性,充分发挥杀虫作用。

2.2 水解 菊酯类农药属酯类化合物,易发生水解反应,且水解速度与水溶液的 pH 值紧密相关。朱忠林研究发现,溴氰菊酯农药的水解速率与 pH 值的关系也有相同结果^[7]。菊酯类农药水解速率还与水溶液的温度有关,呈正温度效应,即水温越高,水解越快。夏会龙报道了氯氰菊酯不同 pH 值和温度的水溶液中水解动态,结果表明,其随着水中·OH 浓度增大,温度升高,水解加剧^[13]。刘乾开研究发现,氰戊菊酯在碱性溶液中消解快,在酸性及中性溶液中消解较慢^[14]。

2.3 氧化分解 臭氧处理的氧化作用是影响分子各个部分的一种降解方式,可以使菊酯农药的双键断裂,苯环开

作者简介 周刚(1976-),男,贵州六盘水人,硕士,讲师,从事天然产物农药开发与农药合成研究。* 通讯作者, E-mail: dwing818@yahoo.com.cn。

收稿日期 2007-10-19

环,最终转化为酸类、醇类或相应的氧化物。臭氧的作用机制是通过分解出新生态氧,新生态氧具有强氧化能力,且可以穿过细胞壁进入生物体而起作用。杨学昌等在国内率先研究臭氧处理对残留农药的消解作用,用臭氧处理西红柿等果蔬上的氯代菊酯,处理后的农药残留均达到国际允许标准^[5]。由于臭氧有不稳定特性,易挥发,在空气中会自行分解为氧气,使用后不会造成二次污染,同时臭氧处理对其他残留也有很好的消解效果,还有保鲜作用,该方法操作简便、经济、安全。龚勇用臭氧水消解水中的氯氰菊酯,也取得较为理想的效果^[6]。张宁研究臭氧降解蔬菜中农药残留机理和效果,结果表明,臭氧对溴氰菊酯均有较强的降解作用^[7]。臭氧作为一种强氧化剂,降解过程主要是切断农药分子的强极性键生成小分子,再逐步降解成更小分子挥发或溶于水中,其降解农药机理与杀菌消毒原理不同。对于农药大分子或重度污染农产品,是否存在形成新的成分或降解不完全而生成毒性更大的半降解产物(许多农药中间体毒性都较大),有待于进一步研究。

2.4 其他农药对菊酯类农药降解有促进作用 有关文献报道,农药的降解不仅受分子结构、光源等因素影响,还与共存有机物有着密切的关系。花日茂研究有机磷农药对3种拟除虫菊酯杀虫剂光解的影响,结果表明,共存物有机磷农药对菊酯降解有促进作用^[8]。毕刚等研究了氯氰菊酯在苯乙酮作用下的光解动力学规律,结果表明,随着苯乙酮浓度的升高,氯氰菊酯的光解速率常数略呈上升趋势,而且氯氰菊酯的光解速度与自身浓度变化无关;溶剂分子孤偶极矩越大,与溶液自由基的作用越强,氯氰菊酯光解速率就越小^[9]。

3 生物方法去除农产品中菊酯类残留农药

3.1 植物修复 有机污染物的植物修复过程包括植物吸收、植物降解和根际微生物降解。利用植物对有机物的吸收而间接加速有机污染物的降解,还在一定程度上增强了植物对污染环境的适应能力。夏会龙等研究凤眼莲修复水中三氯氟氰菊酯,消解率为15.30%^[20],这对生产水中生长的农产品具有重要意义。

3.2 微生物消解 农药微生物降解的途径包括氧化、还原、水解、脱卤、缩合、脱羧、异构化等,其作用实质是酶促反应。为获取降解农药的微生物菌株,可以从现有的菌种中筛选,亦可以从污染环境直接筛选或经富集培养。降解菌的富集培养方法主要有:液体培养法、土壤环流法和连续流动法。通常是从长期被某种农药污染的土壤、水体或底泥中取样经富集培养,再经固体培养分离纯化得到所需菌株。大量试验表明,在土壤和水环境中有大量消解菊酯类农药的微生物,已分离到许多微生物类群:产碱菌(*Alcaligenes*)、芽孢杆菌(*Bacillus*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)、无色杆菌(*Achromobacter*)^[21]等。微生物是生态系统中最重要的分解者,对菊酯类农药具有较强的分解代谢能力和较高的代谢速率。微生物降解难易度取决于化学结构的复杂性和降解酶的适应程度。另外,影响微生物降解多环芳烃(PAHs)的因素还有温度、盐度、pH值、通气状况、营养盐和PAHs浓度等。

3.2.1 筛选分离高效优势降解菌种。微生物降解是自然环境中去除菊酯类农药的主要途径,虞云龙从土壤中分离到

一株消解菌YF11,对氯代菊酯、甲氰菊酯、溴氰菊酯等多种菊酯类农药有良好的消解效果^[22]。王兆守等分离出1株能以拟除虫菊酯类杀虫剂为唯一碳源和能源的降解菌W105,经鉴定为阴沟肠杆菌,该菌对联苯菊酯、甲氰菊酯和氯氰菊酯的降解率分别为52.43%、50.76%和56.89%^[23]。刘幽燕等以氯氰菊酯为唯一碳源从土壤中分离筛选得到22株氯氰菊酯降解菌。其中G201和G203降解活性较高且稳定性较好,在中性培养液中降解率达到最大^[24]。辛伟等分离到一株能在茶树体内内生定殖并对氯氰菊酯降解效能高的菌株TR2,经鉴定为蜡状芽孢杆菌^[25]。另外,菌株TR2对联苯菊酯和甲氰菊酯的降解率分别为40.3%和75.9%。洪永聪等对不同茶树品种的健叶和病叶上分离的内生细菌进行了筛选和鉴定。结果表明,茶树体内存在大量的内生细菌,菌株TL2为枯草芽孢杆菌,对氯氰菊酯也表现出较强的降解能力^[26]。丁海涛等从活性污泥的富集培养物中分离筛选出一株可消解拟除虫菊酯农药的芽孢杆菌,对氯代菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯的消解率分别为53.8%、41.2%和61.7%,并对去除土壤里及农产品表面的农药残留物均有显著效果,消解产物是生物物质、二氧化碳和水,且消解菌本身无二次污染^[27]。随着分子生物学的迅猛发展,农药消解菌从实验室走向实际应用成为可能。

3.2.2 以对微生物代谢难降解物有促进作用的共代谢物质进行降解。Jensen提出共代谢的概念,在有其他碳源和能源存在的条件下,微生物酶活性增强,提高降解非生长基质的效率,称为共代谢作用^[28]。目前一般把微生物的共代谢定义为:只有在初级能源物质存在时才能进行的有机化合物的生物降解过程,并把提供碳源和能源的物质称为共代谢底物。共代谢作为一种代谢机制,不仅有助于人们更加准确地认识环境中存在共代谢情况下物质的生物降解,而且为寻求难降解有机污染物的生物降解技术提供了新的思路。许育新等采用室内培养试验方法,从农药厂污泥中分离到一株降解氯氰菊酯的放线菌(命名CDT3),CDT3能以共代谢的方式降解氯氰菊酯,对氯氰菊酯降解效率达到84.24%,小区试验中对茶叶上氯氰菊酯的降解率达到68.94%^[29]。

3.3 基因工程菌 基因工程菌以其高效、易于控制而受到青睐。基因工程菌构建,可以通过质粒转移、质粒突变和降解基因克隆等3种途径实现^[30]。通过生物工程技术构建的具有高效降解能力的工程菌进入自然环境后,可能对人类自身的生存和生态环境的平衡造成不利影响。工程菌对环境和人类造成的影响是长期的,其应用安全性问题是人类最关注的问题。用微生物所产生的酶来处理农药而不是直接使用微生物菌株,则可减少对环境的危害,降解酶的获得可通过生物技术对降解农药的基因进行克隆和高效表达来实现^[31]。人们希望通过基因工程技术将农药降解酶基因或降解质粒克隆到合适的宿主菌中并使其高效表达,构建降解谱广、降解彻底的工程菌,为生物降解农药开辟新途径。这一领域已成为当今环境生物技术的热点之一,目前有很大进展,可用于污染环境的治理修复。李少婷等研究提出,今后应该在筛选高效降解菌及基因工程菌,探明高效降解菌株的代谢动力学和代谢机理,创建新的技术手段和多种技术的联合使用,将现有的技术成果转化为实用技术等

方面进行深入的研究^[9]。闰艳春等研究发现,工程菌 HB101/pRL-B1 对 α -NA(β -NA) 的高效分解正是酯酶的特性,由此可知它不仅可表达酯酶 B1,而且具有高表达效率;同时可对该工程菌进行固定化,且包埋后的细胞对溴氰菊酯也有很好的降解效果^[13]。

3.4 投加外源菌 投加外源降解菌强化生物降解作用,提高生物修复效率。邓欢欢等研究结果表明,投加外源降解菌可以促进生物降解,达到生物强化的目的^[14]。

3.5 转解毒酶基因工程菌 目前解毒酶研究已成为世界性的研究热点之一,对有机磷的解毒酶研究相对较多,在菊酯类农药残留消解方面的应用研究报道较少,乔传令等将已组建的可降解有机磷酸酯等杀虫药剂的转解毒酶基因工程菌固定化后,测定了固定化细胞的酶活,用固定化细胞降解拟除虫菊酯类的溴氰菊酯,结果表明,固定化细胞对该类杀虫剂具有一定的降解效果^[15]。随着对解毒酶研究的不断深入,新解毒酶基因的不断克隆,解毒酶在农药残留消解方面将有广阔的应用前景。

4 小结

为减少或消除农药使用带来的环境污染,利用微生物或微生物源酶制剂降解残留农药越来越受到重视。随着基因工程技术的发展和农药降解菌的进一步研究,不久的将来会出现许多农药高效降解菌及其酶制剂,为保护生态环境和人类健康作出贡献。但是,农药仍将在相当长时间内使用,设计合成高效、低毒、易降解的新农药是从源头上防治农药污染的手段。因此,需要开展农药的定量构效模型研究,把农药的结构、理化性质与其生物降解性之间的关系用数学模型加以解析和表达,确定影响降解机制的关键步骤及因素,为已进入环境的难降解农药的降解研究和新农药的设计与合成提供理论支持。

参考文献

- [1] 郭凤英,吴厚永,李承毅.我国蚊虫对拟除虫菊酯类杀虫剂抗性的研究进展[J].寄生虫与医学昆虫学报,2002,9(3):51-59.
- [2] 陈宗懋.乌龙茶和花茶中的农药残留问题[J].福建茶叶,2000(4):2-4.
- [3] 刘寿民,石晓蓓,曹亚芬,等.拟除虫菊酯类农药[J].甘肃科技,2002(1):66.
- [4] 张晓红,张大弟.降低蔬菜中农药残留量的处理方法比较[J].上海环境科学,1991,10(5):36-38.
- [5] 张俊亭.蔬菜水果清洗剂对农药残留洗除率的测定和效果[J].农业环境学报,1998,17(6):258-259.
- [6] 林淦,李秀仙,尤民生,等.拟除虫菊酯类农药降解菌的紫外线诱变[J].华东昆虫学报,2003,12(2):82-86.
- [7] 朱忠林,单正军,蔡道基.溴氰菊酯的光解、水解与土壤降解[J].农村生态环境,1996,12(4):5-7.
- [8] 陈梅兰,陈金媛.TiO₂光催化降解低浓度溴氰菊酯[J].环境污染与防治,2000,22(1):13-14,27.

- [9] 何华,徐存华,孙成,等.三种丙烯菊 Ah 系列产品的光解和水解稳定性[J].农村生态环境,2003,19(2):43-46.
- [10] 薛向东,金奇庭.TiO₂光降解水中污染物的研究进展[J].中国给水排水,2001,17(6):26-29.
- [11] 胡季帆,陆宏良,情振贵,等.纳米 TiO₂对农药的降解[J].稀有金属材料与工程,2003,32(4):280-282.
- [12] 毕刚,田世忠.拟除虫菊酯在不同淬灭体系中的光化学降解[J].环境化学,1995,14(5):425-430.
- [13] 夏会龙,陈宗懋.氯氰菊酯和马拉硫磷农药的水解动力学研究[J].农业环境保护,1989,8(5):1-3.
- [14] 刘乾开,朱国念.氟氯菊酯在水中的降解[J].浙江农业大学学报,1993,19(3):293-297.
- [15] 杨学昌,王真,高宣德,等.蔬菜水果农药残留处理的新方法[J].清华大学学报:自然科学版,1997,37(9):13-15.
- [16] 龚勇,秦冬梅.臭氧消解水中残留农药的试验研究[J].农药科学与管理,1999,20(2):16-17.
- [17] 张宁.臭氧降解蔬菜中农药残留机理与效果研究[J].科研开发,2006,22(4):57-59,66.
- [18] 花日茂,岳永德,汤锋.甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解研究[J].安徽农业大学学报,1995,14(6):508-512.
- [19] 毕刚,田世忠.拟除虫菊酯的敏化光降解研究:II.有机过氧自由基氧化[J].武汉大学学报:自然科学版,1997,43(2):185-190.
- [20] 夏会龙,吴良欢,陶勤南.凤眼莲植物修复几种农药的效应[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2002,28(2):165-168.
- [21] 朱福兴,王沫,李建洪.降解农药的微生物[J].微生物学通报,2004,31(5):120-124.
- [22] 虞云龙,陈鹤鑫,樊德方.YF11 菌对杀灭菊酯的降解机理[J].环境污染与治理,1998,20(6):5-7.
- [23] 王兆守,林淦,李秀仙,等.拟除虫菊酯降解菌的分离、筛选及鉴定[J].福建农林大学学报:自然科学版,2003,32(2):176-180.
- [24] 刘幽燕,顾宝群,杨克迪,等.氯氰菊酯降解菌的筛选及其降解特性的初步研究[J].江苏环境科技,2006,19(2):9-11.
- [25] 辛伟,洪永聪,胡美玲,等.氯氰菊酯降解菌的筛选及其特性研究[J].莱阳农学院学报:自然科学版,2006,23(2):88-92.
- [26] 洪永聪,辛伟,来玉宾,等.茶树内生防病和农药降解菌的分离[J].茶叶科学,2005,25(3):183-188.
- [27] 丁海涛,李顺鹏,沈标,等.拟除虫菊酯类农药残留降解菌的筛选及其生理特性研究[J].土壤学报,2003,40(1):123-129.
- [28] JENSEN H L. Carbon nutrition of some microorganisms decomposing halogen-substituted aliphatic acids [J]. Acta Agricultrae Scandinavica, 1963, 13: 404-412.
- [29] 许育新,戴青华,李晓慧,等.氯氰菊酯降解菌株 CDT3 的分离鉴定及生理特性研究[J].环境科学学报,2004,23(5):958-963.
- [30] 王建文,文湘华.现代环境生物技术[M].北京:清华大学出版社,2001.
- [31] 薛庆节,闰艳春.基因工程技术在降解农药中的应用[J].环境科学与技术,2004,27(S):173-175.
- [32] 李少婷,张宏,余训民.难降解有机污染物生物处理技术的研究进展[J].广西科学,2005,12(3):236-240.
- [33] 闰艳春,姚良同,宋晓妍,等.工程菌及其固定化细胞对有机磷农药的降解[J].中国环境科学,2001,21(5):412-416.
- [34] 邓欢欢,张甲耀,赵磊.外源降解菌对黄麻根区净化能力的生物强化作用[J].应用与环境生物学报,2005,11(4):426-430.
- [35] 乔传令,李瑄,邢建民,等.转解毒酶基因工程菌的解毒作用研究[J].中国环境科学,2001,21(2):105-108.

GB/T 7714-2005

专利文献著录格式

专利申请者或所有者.专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志].公告日期或公开日期[引用日期].获取和访问路径.

示例:

[1] 姜锡洲.一种温热外敷制备方案:中国,88105607.3[P].1989-07-26.

[2] 西安电子科技大学.光折变自适应光外差探测方法:中国,01128777.2[P/OL].2002-03-06[2002-05-28].<http://211.152.9.47/sipoasp/zljsh/hyjs-yx-new.asp?recid=01128777.2&leixin=0>.

[3] TACHIBANA R, SHIMIZU S, KOBAYASHI S, et al. Electronic watermarking method and system: US, 6, 915, 001[P/OL]. 2002-04-25[2002-05-28]. <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser? Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahrml/search-bool.html &r=1&f=G&l=50&col=AND&d=ptxt&sl=Electronic+watermarking+method+system>. TTL.&OS=TTL/.