

蔬菜农药胁迫下内外源离子的含量关系

徐 晶¹, 杨 静¹, 蒲国锋², 张海霞¹, 曲婷婷¹, 王迎迎¹

(1. 哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心, 黑龙江 哈尔滨 150070; 2. 黑龙江省农业科学院大豆研究所, 黑龙江 哈尔滨 150038)

摘要:为促进低农残蔬菜品种的选育, 利用气相色谱对供试的 10 份黄瓜幼苗叶片进行了乐果农药残留量的检测, 筛选出农药残留量较高和较低的材料各一份。利用 ICP-MS 对筛选出来的材料进行 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 及重金属离子 Cd^{2+} 和 Pd^{2+} 的检测。结果表明: 与高农药残留材料相比, 低农药残留材料的 K^+ 和 Ca^{2+} 的含量较高, 而 Mg^{2+} 的含量却较低, 但二者经乐果农药处理后, 低农药残留材料的 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量都变得相对较高。同时, 在农药处理前后, 低农药残留材料的重金属离子 Cd^{2+} 和 Pd^{2+} 的含量都表现为相对较高。因此在筛选低农残蔬菜品种时, 不仅要考虑 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量, 也应把其重金属离子的含量作为筛选指标之一。

关键词: 农药残留; K^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; 重金属离子; Cd^{2+} ; Pd^{2+}

中图分类号: S63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-2767(2016)11-0136-03 DOI: 10.11942/j.issn1002-2767.2016.11.0136

在农业生产中, 植物生长过程遇到病虫害, 对其喷施农药后, 会有部分农药残留在植物体内, 从而使得植物处于农药逆境中, 特别是一些违规农药和不规范操作的存在, 使植物的农药残留量过高的现象日益严重^[1-2]。当前, 对植物本身的农药代谢能力的研究越来越多, 期望选出对农药代谢能力强, 农药残留量低的品种。

与植物处在其它逆境(如干旱、低温、高盐等)中相同, 植物处于农药逆境时也会启动体内的某种防御机制, 通过改变其表型形态、生理生化指标等来适应逆境, 使其能够继续正常的生长发育^[3-4]。同时, 在植物生长发育过程中, 其根系也会吸收土壤中的重金属离子, 进入到植物体内的重金属离子在外界环境发生变化时会发生各种形态相互转化和分散、迁移^[5], 所以当植物处于农药逆境时, 其植物体内已经累积的自由态重金属离子也会发生某种改变。

本试验在筛选了农药残留量高低不同的品种后, 进一步研究其叶片中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量及其根系吸收的 Cd^{2+} 和 Pd^{2+} 含量的变化和差异, 以期获得蔬菜低残留所具有的离子特征, 为低农残蔬菜品种的选育提供佐证。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料有市售黄瓜种子 10 份; 市售乐果农药原药; 农药标准贮备液(国标液); 乐果(Dimethoate)购于农业部环境保护科研检测所。主要仪器设备: 安捷伦-7890A 气相色谱仪(配有硫磷检测器, FPD)及其自动进样(美国 Agilent 公司); 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, 7700e 型)分析仪(Agilent 公司); 高速匀浆机 T25(德国 IKA); 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 2014 年 7 月将 10 份黄瓜种子(编号为 HG1 至 HG10)分别播于营养钵内, 3 次重复, 待秧苗长至 3 叶 1 心时进行农药处理, 农药处理时采取涂抹的方式, 即将乐果农药按照说明进行 1 000 倍稀释后, 用大小相同的脱脂棉适量蘸取均匀涂抹在幼苗叶片上, 24 h 后将农药处理后的黄瓜幼苗叶片取下进行检测。

气相色谱检测条件。色谱柱: HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 80 ℃ 保持 1 min, 以 25 ℃·min⁻¹ 升至 200 ℃, 保持 8 min, 再以 30 ℃·min⁻¹ 升至 260 ℃, 保持 1 min; 载气(N₂)流速 1.6 mL·min⁻¹, 氢气(H₂)流速 150 mL·min⁻¹, 空气流速 110 mL·min⁻¹, 尾吹流速(N₂)60 mL·min⁻¹; 进样口温度: 240 ℃; 检测器温度: 250 ℃; 进样量: 1 μL, 不分流进样。

ICP-MS 仪器参数优化。ICP-MS 仪器使用

收稿日期: 2016-09-27

第一作者简介: 徐晶(1978-), 女, 黑龙江省哈尔滨市人, 硕士, 高级农艺师, 从事农产品检测研究。E-mail: xj_hrb@126.com。

前用含 1 ng•mL⁻¹ Li、Y、Ce 和 Tl 的调谐溶液优化仪器的参数,优化项目包括采样锥直径、截取锥直径、等离子体气、辅助气、载气、分析模式、每质量数采集数据点、数据采集模式、重复采集数据次数和积分时间。

1.2.2 测定项目及方法 乐果农药残留量检测方法:参照 NY/T761-2008,蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定。K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cd²⁺ 及 Pb²⁺ 含量的检测方法:参照微波消解/ICP2MS 法^[6]检测。

表 1 供试材料乐果残留量的检测结果

Table 1 The results on determination dimethoate residue for tested materials

代号 No.	乐果残留量/(mg•kg ⁻¹) Dimethoate residue			平均乐果残留量/(mg•kg ⁻¹) Average residue of dimethoate	相对标准偏差/% RSD	残留量高低排序 Order of residues
	1	2	3			
HG1	0.0451	0.0520	0.0422	0.0431	4.03	5
HG2	0.0344	0.0350	0.0343	0.0346	1.10	8
HG3	0.0465	0.0487	0.0432	0.0475	2.37	3
HG4	0.0511	0.0481	0.0474	0.0489	4.02	2
HG5	0.0373	0.0349	0.0367	0.0363	3.44	7
HG6	0.0421	0.0445	0.0456	0.0441	4.06	4
HG7	0.0268	0.0264	0.0267	0.0266	0.797	10
HG8	0.0280	0.0292	0.0284	0.0285	2.15	9
HG9	0.0383	0.0390	0.0410	0.0394	3.56	6
HG10	0.0514	0.0526	0.0517	0.0519	1.20	1

2.2 高低农药残留材料 K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 含量的检测

由表 2 可知,农药处理前,与 HG10 相比,HG7 的 Ca²⁺ 和 K⁺ 的含量相对较高,而 Mg²⁺ 的含量却相对较低;而经乐果胁迫后,HG7 的 Ca²⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 的含量都相对较高。说明,高低农药残留材料本身的 K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 含量就具有明显差异,且其对农药逆境的响应也不同。与 HG10 相比,HG7 叶片本身所含有的 K⁺ 含量较高,经乐果农药处理后,二者叶片中的 K⁺ 含量均表现为升高,且升高幅度相仿,所以在农药胁迫后,HG7 叶片中的 K⁺ 含量依然相对较高。与 HG10 相比,HG7 叶片本身所含有的 Ca²⁺ 含量较高,经乐果农药处理后,二者叶片中的 Ca²⁺ 含量均表现为降低,但降低幅度有一定差异,具体表现为 HG7 叶片中的 Ca²⁺ 含量降低幅度较小,而 HG10 相对较高,因此导致在农药处理后二者叶

2 结果与分析

2.1 乐果残留量检测

由表 1 可以看出,供试 10 份材料间的乐果残留量有一定差异,其中 HG10 乐果残留量最高,为 0.051 9 mg•kg⁻¹,而 HG7 的乐果残留量最低,为 0.026 6 mg•kg⁻¹。所有检测结果的相对标准偏差均小于 20%(按照 NY/T761-2008 的要求),说明检测结果的准确性较高。

按照试验设计,从 10 份材料中选取农药残留量最高(HG10)和最低(HG7)的 2 份材料,进一步对其进行 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 离子含量的检测。

片中 Ca²⁺ 的含量差异更明显,HG7 更加明显的高于 HG10。与 HG10 相比,HG7 叶片本身所含有的 Mg²⁺ 含量较低。尽管经乐果农药处理后,二者叶片中的 Mg²⁺ 含量都降低,但降低程度不同,即对农药逆境产生了不同程度的响应,具体表现为 HG7 叶片中的 Mg²⁺ 含量降低幅度较小,而 HG10 则较大。因此导致在农药胁迫后,HG7 叶片中的 Mg²⁺ 含量变得相对较高。

2.3 高低农药残留材料 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 含量的检测

由表 3 可知,农药处理前后,HG10 和 HG7 叶片中的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 含量均存在明显差异,尤其是 Pb²⁺ 含量的差异更大。与 HG10 相比,HG7 叶片中的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 含量在农药处理前后都相对较高,且二者叶片中的 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 均对农药逆境产生较大幅度的响应,表现为两种离子的含量均大幅减低。

表 2 高低农药残留材料 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量检测

Table 2 The test on K^{+} 、 Ca^{2+} and Mg^{2+} content of materials

项目 Items		低农药残留黄瓜 Cucumber with lower residue pesticides HG7	高农药残留黄瓜 Cucumber with higher residue pesticides HG10
农药处理前离子含量/($mg\cdot kg^{-1}$) Content of ion before dimethoate	Ca^{2+}	7699.31	6572.83
	Mg^{2+}	1481.60	1593.45
	K^{+}	1522.67	1415.92
经乐果胁迫后离子含量/($mg\cdot kg^{-1}$) Content of ion after dimethoate	Ca^{2+}	7114.22	5228.34
	Mg^{2+}	1417.43	1244.95
	K^{+}	1663.44	1564.87

表 3 高低农药残留材料 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 含量检测

Table 3 The test on Cd^{2+} and Pb^{2+} content of materials

项目 Items		低农药残留黄瓜 Cucumber with lower residue pesticides HG7	高农药残留黄瓜 Cucumber with higher residue pesticides HG10
农药处理前离子含量/($mg\cdot kg^{-1}$) Content of ion before dimethoate	Cd^{2+}	0.00333	0.00197
	Pb^{2+}	0.00123	0.00062
经乐果胁迫后 Using dimethoate treatment	Cd^{2+}	0.00144	0.00049
	Pb^{2+}	0.00026	0.00005

3 结论与讨论

3.1 蔬菜 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量与农药逆境的关系

研究表明,增加种子中 K^{+} 的积累,可以缓解盐对膜结构完整性及膜功能的破坏^[7];而 Ca^{2+} 不仅参与了机械损伤的修复过程和病原入侵的防护性反应,还能增强细胞的抗酸能力,保持植物茎叶细胞质酸碱平衡和细胞膜透性,防止养分外流^[8]; Mg^{2+} 则不仅可以堵塞短杆菌肽 D 造成的类囊体膜对 H^{+} 的漏洞,从而保持光合膜内外的质子梯度,促进磷酸化作用形成更多的 ATP,还能逆转不饱和脂肪酸——亚麻酸对光合膜的损害作用^[9]。以上研究表明 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量与植物的抗逆性有很大关系。通过本试验对农药逆境下黄瓜幼苗叶片中 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量的研究,进一步证明了农药逆境与其它逆境一样会影响 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量。在本试验中,低农残材料 HG7 受到农药胁迫后具有相对较高的 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量,推测这些相对较高的离子含量增强了其适应农药逆境的能力,最终使其农药残留量较低。因此,选育低农残蔬菜品种时可以将 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量作为选育指标之一。

3.2 蔬菜 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 含量与农药逆境的关系

植物在生长过程中其根系会从土壤中吸收重金属离子,所以在植株体内会检测到一定含量的

重金属离子。通过本试验研究发现,低农药残留的蔬菜品种叶片中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 含量都相对较高。推测蔬菜受到农药胁迫后,启动了某种抗逆机制,这种抗逆机制使蔬菜叶片内的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量降低,但这两种离子在低农药残留的蔬菜品种叶片中仍有较高的残留。因此,在进行低农残蔬菜品种选育时应注意其重金属离子的残留。

参考文献:

[1] 边拯民,谢明,徐昌旭,等. 有机磷农药毒死蜱对黄瓜幼苗生长的影响[J]. 吉林农业,2011(5):112-113.

[2] 陈云,华海霞,欧杨虹,等. 三种杀虫剂对生菜安全品质的影响[J]. 食品工业科技,2012(1):322-325.

[3] 孙健. 胡杨响应盐胁迫与离子平衡调控信号网络研究[D]. 北京:北京林业大学,2011.

[4] 裴丽丽,郭玉华,徐兆师,等. 植物逆境胁迫相关蛋白激酶的研究进展[J]. 西北植物学报,2012(5):1052-1061.

[5] 刘孝敏,赵运林,庾瑞锐. 重金属复合污染植物修复的研究进展[J]. 贵州农业科学,2011,39(10):214-218.

[6] 陈计峦,吴继红,江英,等. 微波消解/ ICP-MS 法检测八种梨果实中主要矿物质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(2):496-498.

[7] 高永生,王锁民,宫海军,等. 盐胁迫下植物离子转运的分子生物学研究[J]. 草业学报,2003,5(12):18-25.

[8] Qiu D L, Liu X H, Guo S Z. Regulation function of calcium on photosynthesis of *Dimocarpus longana* Lour. cv. wulongling under simulated acid rain stress[J]. Chi J Appl Ecol, 2002, 13(9):1072-1076(in Chinese).

[9] 姚佳宜. 镁在基因组稳定中的作用[J]. 国外医学地理分册,2003,24(3):115-119.

黑豆皮花青素对葵花籽油抗氧化作用

褚盼盼,王 洁

(吕梁学院 生命科学系,山西 吕梁 033000)

摘要:为了延缓油脂酸败的发生,采用 Schaal 烘箱法,研究黑豆皮花青素在葵花籽油中的抗氧化作用效果。结果表明:黑豆皮花青素在添加量为 0.04%、聚甘油酯的添加量为 4%时,对葵花籽油具有明显的抗氧化效果。在加速氧化进行至第 8 天时,葵花籽油的酸价、过氧化值仅为空白对照组的 53.1%、79.1%。黑豆皮花青素可以作为一种天然的油脂抗氧化剂应用于食品工业中。

关键词:黑豆皮花青素;葵花籽油;抗氧化作用

中图分类号:TS22⁺.1 文献标识码:A 文章编号:1002-2767(2016)11-0139-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.11.0139

调味油是从植物或植物籽粒中提取的油脂或萃取呈味成分于植物油中的调味品,主要成分为植物油^[1]。葵花籽油作为一种高端食用油,不仅可用于烹饪,还可作为凉拌菜的调味油,使菜品更加可口,其不饱和脂肪酸在 80%左右、油酸含量为 22.17%、亚油酸含量更是高达 61.53%^[2]。但葵花籽油易发生氧化分解反应,导致油脂变质、颜色加深、营养组分被破坏,从而影响感官性状和保健价值,甚至产生对人体有害的物质而导致食物中毒^[3-4]。为了延缓油脂酸败的发生,常添加人工合成的抗氧化剂如BHT、BHA、TBHQ等,但其

对于人体存在潜在的危害,可引起组织癌变^[5]。从植物中提取的天然物质具有安全性高,作用效果好等优点,已经成为抗氧化剂的主要研究方向。

黑豆皮花青素具有良好的抗氧化效果,具有保护肝脏、改善贫血、延缓衰老的功能^[6-8]。主要成分为飞燕草素-3-葡萄糖苷、矢车菊素-3-葡萄糖苷和矢车菊素-3-半乳糖苷,属于花色苷类色素^[9],又称为“黑豆红”。本文通过研究黑豆皮花青素在葵花籽油中的抗氧化作用效果,旨在为延缓油脂的酸败提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试黑豆皮及葵花籽油均为市售。丙二醇脂肪酸酯、单硬脂酸甘油酯、聚甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、磷脂等均为食品级;其它试剂均为国产分析纯。

收稿日期:2016-10-18

基金项目:山西省高等学校科技创新资助项目(2013168);吕梁学院科研基金资助项目(校内基金,ZRXN201510)

第一作者简介:褚盼盼(1982-),女,山西省侯马市人,硕士,讲师,从事植物生理活性物质的研究与开发。E-mail:425039388@qq.com。

Relationship Between the Content of Internal and External Ion Under Pesticide Strss of Vegetables

XU Jing¹, YANG Jing¹, PU Guo-feng², ZHANG Hai-xia¹, QU Ting-ting¹, WANG Ying-ying¹

(1. Agriculture Products Quality and Safety Testing Center of Harbin City, Harbin, Heilongjiang 150070; 2. Soybean Research Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150038)

Abstract: In order to promote the breeding of low pesticide residues for vegetables, the residues of dimethoate in ten cucumber seedling leaves were testing by Gas chromatography, one material with higher and lower pesticide residues were selected. Content of K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺ and Pd²⁺ by ICP-MS of selected materials were tested. The results showed that the low residual material got high content of K⁺ and Ca²⁺ and low content of Mg²⁺ compared with high residual material, but after dealing with dimethoate, the low residual material got relatively high content of K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺. The same time, low residual materials all got relatively high content of Cd²⁺ and Pd²⁺. So when selecting low pesticide residues in vegetable varieties, the content of K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and the content of heavy metal ions should be considered as the indicators.

Keywords: pesticide residues; K⁺; Ca²⁺; Mg²⁺; heavy metal ions; Cd²⁺; Pd²⁺