

# 基于 XPS 的苹果表皮 2 种残留农药代谢结构分析

张欣艳<sup>1</sup>, 苏润洲<sup>2</sup>, 王乐新<sup>1</sup>

(黑龙江八一农垦大学 文理学院, 黑龙江 大庆 163319;

2. 东北林业大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:** 利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析技术, 研究了苹果表皮残留的氧乐果和敌敌畏中的特征元素 P, 解析并对比原药及残留农药中 P 的化学结构。结果显示, 氧乐果中 P 部分转化为结合能为 133.37 eV 的 O, O, S-三甲基磷酸酯; 敌敌畏中 P 仍以 O, O-二甲基-O-(2, 2-二氯乙烯基)磷酸酯为主。表明 XPS 可实现对苹果表皮 2 种残留农药的结构检测, 方法简单、可靠性高。

**关键词:** XPS; 残留农药; 特征元素; 代谢结构

**中图分类号:** TS236 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2010)05-0076-03

## XPS Based Two Kinds of Pesticide Metabolism Analysis in Apple Epidermis

ZHANG Xin-yan<sup>1</sup>, SU Run-zhou<sup>2</sup>, WANG Le-xin<sup>1</sup>

(1. College of Art and Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China;

2. College of Science, Northeast Forestry University, Haerbin 150040, China)

**Abstract:** Knowledges of pesticides metabolism of fruits will help us grasp the danger to human health. By X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), characteristics elements P existing in Omethoate and Dichlorvos was investigated in apple epidermis followed by comparison of the chemical structure of P between drug and pesticide residues. The results showed that P of Omethoate inverted partly to O, O, S-trimethyl with a binding energy of 133.37 eV for phosphate. In conclusion XPS is a reliable method for two kinds of pesticide metabolism analysis in apple epidermis.

**Key words:** XPS; Pesticide residues; Characteristic element; Metabolic structure

农药残留是指使用农药以后在植物内部或表面残存的农药, 包括农药本身、农药的代谢物和降解物以及有毒的杂质等。环境中大量的残留农药可通过食物链的生物富集效应<sup>[1]</sup>, 最终转移积聚于人体, 成为危害人体健康的因素<sup>[2]</sup>。有机磷杀虫剂都是中性的磷酰基或硫代磷酰基化合物, 大多为酯类, 其生物活性及生化行为在很大程度上取决于酯的特征。其主要反应包括: 水解、磷酰化、去烷基、氧化、光解、热解等。研究表明, 氧乐果在土壤中的代谢产物有 11 种, 在植物体内的代谢因情况不同, 产物亦不同, 且这方面的研究尚少。目前, 残留农药检测方法较多, 如色谱技术、质谱技术以及一系列快速检测法, 但无法将检测的可靠性与样品处理的简单化相结合。X

射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, 简称 XPS)是材料表面分析中最常用、最有效的分析技术<sup>[3]</sup>, 是能直接提供材料表面化学信息的非破坏性分析手段。对样品要求较低, 可靠性高, 速度快, 且可实现对样品的定点定位分析。

### 1 材料和方法

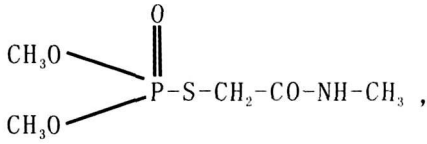
试验中采用的氧乐果是乐果氧化后的产物, 通过结构式可看出, 其与敌敌畏继续被氧化的可能性较弱。在有机磷杀虫剂中, P=S 氧化成 P=O 的反应是一个重要的反应, 它可以使反应活性增加, 变为强有力的胆碱酯酶抑制剂, 干扰害虫的生理功能, 控制、杀死害虫。

收稿日期: 2009-10-22

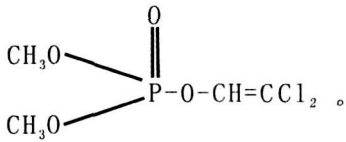
作者简介: 张欣艳(1977-), 女, 黑龙江大庆人, 讲师, 硕士, 主要从事生物物理实验技术与方法研究。

E-mail: byndzxy@163.com

氧化乐果分子结构式:



敌敌畏分子结构式:



材料处理及样品制备: 样品采用表面光滑体积较大富士苹果, 清水冲洗 5min, 阴干表面水分, 根据试验要求涂抹配好的农药于果皮, 阴干处理。药液均为 300 倍液。

在果皮部位取样制成厚度均匀约为 0.5 mm 切片, 置于两载玻片之间, 于 20℃自然脱水、阴干, 制成直径约 5mm 切片, 采用导电胶将样品固定于样品托架上。

试验仪器测试条件: 日本岛津 ESCA750 型光电电子能谱仪及附件, 岛津 ESPACII 型电子计算机数据处理系统,  $\text{Ar}^+$  离子管电流 16mA, 出射束流 2.5 $\mu\text{A}$ , 真空度  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  以上, X 射线 10kV, 30mA, MgK $\alpha$  线。试验中 C1s、P2p 等分峰拟合采用 Gaussian 和 Lorentzian 曲线, 采用氙离子刻蚀去除表面污染, 以 C1s (285.0 eV) 为定标标准进行结合能校正。

## 2 结果与分析

### 2.1 苹果表皮氧化乐果 P 元素代谢结构

由氧化乐果原药中磷元素 2p 能级轨道电子结合能(以下简写 P2p)的 XPS 图谱(图 1)可知, 氧化乐果原药中的 P2p 是单峰结构, 峰位在 134.64 eV 处。涂抹于苹果果皮残留后的氧化乐果 P2p 的 XPS 图谱如图 2 所示, 能够看到此时出现了双峰结构, 结合能分别为 134.64 eV 和 133.37 eV, 根据有机磷农药结构活性的特点, 结构中的 P-S-C 键具有 2 个亲电中心 P 和 C, 但在自然条件下, 氧化乐果结构上羰基和其相邻的碳原子的 C-C 化学键更易断裂, 从而完成甲氨基、氧代乙基的脱离, 形成新的磷酸酯。XPS 数据库显示, 133.37 eV 更接近于 O, O, S-三甲基磷酸酯, 属于一种毒性极强的化学物质<sup>[4-5]</sup>, 石成春对氧化乐果降解产物的研究亦证明确实有该物质的产生, 而且 O, O, S-三甲基磷酸酯还可继续转化为无毒物质<sup>9</sup>。由于苹果表皮中氧化乐果含量较少, 所以其相对含量值较小, “本底噪声”较大。

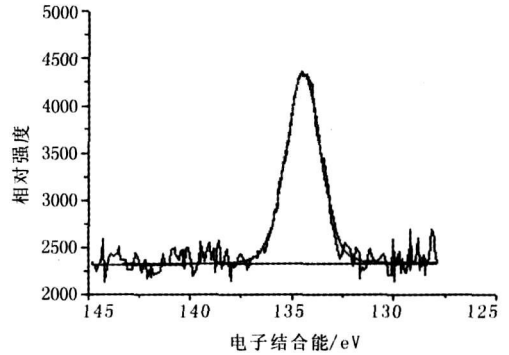


图 1 氧化乐果原药 P2p 的 XPS 图谱

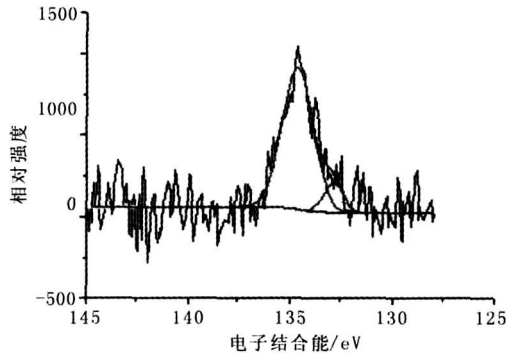


图 2 苹果表皮氧化乐果 P2p 的 XPS 图谱

### 2.2 苹果表皮敌敌畏 P 元素代谢结构

敌敌畏与氧化乐果中 P 元素结构较为相似, 均为四配位的结构形式, 差别在于氧化乐果中的 P-S 键在敌敌畏中表现为 P-O 键的形式, 由于 P-O 键的结合能强于 P-S 的结合能, 所以图 3 显示敌敌畏中 P2p 的电子结合能为 134.90 eV, 稍高于氧化乐果中的 134.6 eV。图 4 苹果表皮中敌敌畏的含量更少, “本底噪声”相对较大, P2p 的峰高很小且峰形较宽, 曲线拟合结果为单峰形式, 且峰位仍为 134.90 eV, 说明苹果表皮中的敌敌畏仍以 O, O-二甲基-O-(2, 2-二氯乙烯基)磷酸酯为主, 可能形成的产物因量少而未测出, 但可以确定其结构变化不会太大。

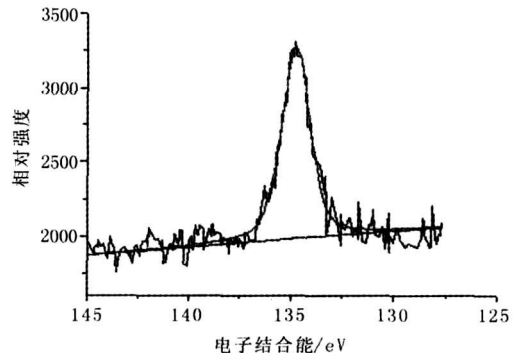


图 3 敌敌畏原药 P2p 的 XPS 图谱

(下转第 100 页)

参考文献:

[ 1 ] 王新军, 朱小强, 吴珍, 等. 丹参播种育苗技术的试验研究[ J ]. 商洛师专学报, 2004, 18(1): 87-89.

[ 2 ] 丁桂英, 管青云, 李美霞, 等. 遮阳网覆盖对环境条件的影响及配套技术[ J ]. 现代农业科技, 2008(15): 127.

[ 3 ] 唐慧骥. 育苗移栽、密度及摘花对丹参(*Salvia miltior-*

*rhiza* Bunge) 产量及有效成分积累影响的研究[ D ]. 郑州: 河南农业大学, 2007.

[ 4 ] 李淑如, 潘永存, 黄竹英, 等. 不同前茬作物对丹参产量与质量的影响[ J ]. 现代农业科技, 2009(13): 94-95.

[ 5 ] 王晓云. 丹参栽培技术[ J ]. 现代农业科技, 2009(13): 2006(11X): 74-75.

(上接第 77 页)

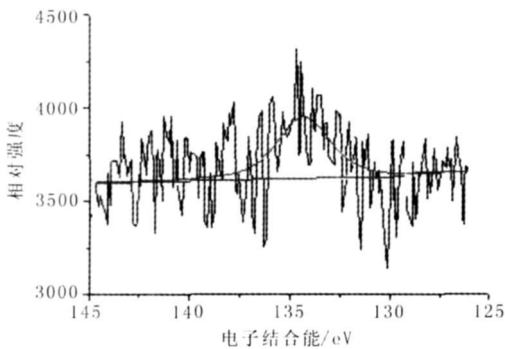


图 4 苹果表皮敌敌畏 P2p 的 XPS 图谱

3 讨论与结论

利用 X 射线光电子能谱, 通过对残留农药中特征元素 P 的探测, 能够解析得 2 种农药的代谢结构, 稳定性、重复性好, 并可进一步实现对苹果表皮的逐层剥离分析, 每层厚度可达 3~10 nm。该方法所具有的优势: 制样简单, 无须繁琐、复杂的前期准备工

作, 可对样品表面局部残留农药进行定点、定位分析, 为残留农药的检测提供了新的途径。

参考文献:

[ 1 ] 胡海江, 谢红, 李俊虹. 开发植物绿色农药刻不容缓[ J ]. 科技资讯, 2006(9): 121.

[ 2 ] 冯再平, 李建科. 甲胺磷毒性及其食品残留分析研究进展[ J ]. 中兽医医药杂志, 2003, 22(5): 40-42.

[ 3 ] 吴正龙. X 光电子能谱分析中光电子峰和俄歇峰的干扰及消除[ J ]. 分析测试学报, 2005, 24(3): 45-47.

[ 4 ] Peter T Thomas. Pesticide-induced immunotoxicity: Are greatlakes residents at risk[ J ]. Environmental Health Perspectives, 1995, 103(9): 55-61.

[ 5 ] Jun-ichi Hasegawa1, Masahiro Suzuki1. Hypere thano-laminuria in O, O, S-trimethyl phosphorothioate toxicity in rats[ J ]. Industrial Health, 1988, 26: 215-223.

[ 6 ] 石成春, 徐升, 傅彦斌, 等. 氧化乐果曲霉降解特性和中间产物的研究[ J ]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 180-183.

(上接第 96 页) 金丹 1 号和年丰 2 种番茄内番茄红素含量的影响相当。栽培设施对番茄各成熟度的番茄红素含量有影响, 夏季温度较高, 番茄红素合成速度为露地> 大棚。

3) 在贮存过程中, 各品种番茄果实内番茄红素含量均呈现先升后降的趋势。未喷施催熟剂的番茄果实, 贮存期前 10 d 番茄红素均升高, 10 d 后降低, 耐贮性好, 在贮存 20 d 内风味及口感均较好。喷施催熟剂的番茄果实, 风味及口感均较差, 贮存前 5 d 番茄红素含量升高, 5 d 后快速降低, 易腐烂, 耐贮性很差。

参考文献:

[ 1 ] 孙庆杰, 丁霄霖. 番茄红素的保健作用与开发[ J ]. 食品与发酵工业, 1997, 23(4): 72-75.

[ 2 ] 廖彩霞, 闫春兰, 黄聪. 番茄红素的生理学功能研究现状[ J ]. 浙江中西医结合, 2004, 14(9): 592-593.

[ 3 ] 曲瑞芳, 梁燕, 巩振辉, 等. 番茄不同品种间番茄红素含量变化规律的研究[ J ]. 西北农业学报, 2006, 15(3): 121-123.

[ 4 ] 傅德明, 程昌凤, 余宏敏, 等. 土壤含水量对丰都红心柚番茄红素形成影响初探[ J ]. 现代农业科技, 2006(06S): 15, 17.

[ 5 ] 张连富, 丁霄霖. 番茄红素简便测定方法的建立[ J ]. 食品与发酵工业, 2001, 27(3): 51-55.

[ 6 ] 侯纯明, 何美. 番茄红素测定方法研究[ J ]. 沈阳化工学院学报, 2006, 12(4): 248-250.

[ 7 ] 朱艳, 王见冬, 袁其朋, 等. 苏丹 I 替代番茄红素和β-胡萝卜素标准品的研究[ J ]. 北京化工大学学报, 2005, 32(2): 16-19.