

# 2,4-二氯苯氧乙酸的研究进展

刘蕊, 李德红, 李玲

(华南师范大学 生命科学学院, 中国广东 广州 510631)

**摘要:** 2,4-二氯苯氧乙酸经常作为除草剂和植物生长调节剂使用, 在农业中发挥了重大作用, 尤其在水果(如柑橘)保鲜中应用广泛, 但其毒性问题也受到广泛关注, 因此了解2,4-D的生理作用、在生物及环境中的代谢降解、残留毒性和提取鉴定等的研究进展很有必要。

**关键词:** 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D); 除草剂; 保鲜

中图分类号: Q945

文献标识码: A

文章编号: 1007-7847(2004)S1-0071-05

## A Review on the Progress of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid

LIU Rui, LI De-hong, LI Ling

(College of Life Sciences, South China Normal University, Guangzhou 510631, Guangdong, China)

**Abstract:** The physiological roles, metabolism and degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid both in organism and in environmental conditions were reviewed, as well as its content and potential toxicity in organism were also covered in this paper.

**Key words:** 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D); herbicide; preservation

(Life Science Research, 2004, 8(4): 071 ~ 075)

### 1 2,4-D的基本性质

2,4-二氯苯氧乙酸是一种应用广泛的化学药品, 简称2,4-D. 纯2,4-D可以片状、粉状、晶体粉末和固体等形式存在, 白色略带棕褐色, 略带酚的气味, 熔点140.5℃. 不吸湿, 有腐蚀性. 25℃时在水中的溶解度为620 mg/L, 可溶于大多数有机溶剂, 如丙酮和乙醇, 不溶于苯和石油, 其酯类溶于油. 2,4-D的盐溶解度稍大, 如2,4-D钠盐在水中的溶解度为4.5%. 2,4-D大白鼠急性口服LD<sub>50</sub>为375 mg/kg, 其钠盐为666~805 mg/kg. 2,4-D属低毒性植物生长调节剂, 在植物体中表现

出极性运输<sup>[1]</sup>. 因2,4-D特殊的生理作用使其在生物领域具有不可替代的地位.

### 2 2,4-D的提取与含量测定

常见的2,4-D提取方法有: 萃取、超临界流体提取(SFE)等. 通常使用液-液萃取法富集2,4-D, 但操作繁琐, 需要大量有机溶剂. 若选用Sep-Pal-C<sub>18</sub>小柱进行固相萃取, 操作简便, 溶剂用量很少, 具有良好的富集倍数的预处理技术<sup>[2]</sup>. 而SFE是一种更为安全的提取方法, 基本上排除了有毒溶剂的使用, 产生的废物很少, 明显地省时省力<sup>[3]</sup>.

收稿日期: 2004-06-20; 修回日期: 2004-10-20

作者简介: 刘蕊(1979-)女, 河北省新乐市人, 华南师范大学硕士研究生; 李德红(1967-)男, 重庆市人, 华南师范大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事植物光生物学、植物激素领域的研究, Tel: +86-020-85211375-8309, E-mail: lidh@senu.edu.cn; 李玲

测定 2, 4-D 含量的方法有萃取 - 光度法、液相色谱法、薄层色谱法、衍生气相色谱法等<sup>[41]</sup>。柑桔中 2, 4-D 的测定通常采用液相色谱法<sup>[21]</sup>。国外对苯氧乙酸类除草剂的含量测定主要采用气相色谱法和薄层色谱法。但气相色谱法需要进行酯化反应方能进样, 操作繁琐费时; 而薄层色谱法难以保证获得满意的重现性<sup>[5]</sup>。

### 3 2, 4-D 的生理作用

2, 4-D 类似于生长素或其它植物生长调节剂, 刺激生长, 复壮细胞。植物的根、叶均可吸收。通过刺激核酸和蛋白质合成等影响植物代谢。

#### 3.1 高浓度 2, 4-D 是广谱的除草剂

广泛用于控制谷类作物、草坪、牧场、草原中的蒲公英等宽叶杂草的生长。

#### 3.2 低浓度 2, 4-D 可作植物生长调节剂

##### 3.2.1 提高座果率、增大果实等

施用 2, 4-D 的首要目的是防止落果, 其次是增大果实体积。施用形式包括 2, 4-D 的各种酯类和盐类<sup>[6]</sup>。试验发现施用 20  $\mu\text{g}/\text{L}$  2, 4-D + 5%  $\text{KNO}_3$  可以使柑桔果实体积增加 8% ~ 25%<sup>[7]</sup>。

##### 3.2.2 果实保鲜

2, 4-D 广泛应用于提高水果品质和延长其保鲜时间等, 尤其用于柑橘采摘前后的保鲜和防腐。主要是防止果蒂脱落、保持果蒂新鲜、控制蒂腐病发生, 还可诱导伤口的恢复。柑橘采收后, 以 2, 4-D 的异丙基酯或二甲胺盐形式施用<sup>[3]</sup>, 可以延迟橘果的老化和保持绿色, 减少外部腐烂, 提高柑橘质量<sup>[8]</sup>, 可抑制柑桔类果实的呼吸, 降低果实后熟程度, 抑制果实离层形成, 防止蒂腐和黑腐病从果蒂入侵, 使烂果率降低, 减小果实总酸度降低幅度<sup>[9]</sup>。在南美一些国家, 出口的柑桔在运输前要用含有 500  $\mu\text{g}/\text{L}$  2, 4-D 的乳液进行处理; 然而在美国和西班牙等, 2, 4-D 只在冷藏水果中施用<sup>[3]</sup>。

2, 4-D 还可使柑橘留树保鲜。在柑橘果实即将成熟时, 向树体喷施 2, 4-D 后, 可使果实果柄处不产生离层, 从而使果实在树上较长时间不易脱落, 同时辅以其它措施可使果实在树上充分成熟, 并且安全越冬, 达到保鲜目的<sup>[10]</sup>。

##### 3.2.3 促进植物生根、调节细胞生长

禾本科植物组织培养中常用 2, 4-D 诱导各种外植体细胞脱分化以形成愈伤组织<sup>[11]</sup>。此外, 2, 4-D 还能促进小麦种子的萌发和根尖细胞的分裂, 而超出适宜的浓度范围则有明显的抑制作用<sup>[12]</sup>。2, 4-D

对玉米根氧化还原活性和生长速率也有显著影响, 它的作用是通过活化质子分泌和调节代谢途径实现的<sup>[13]</sup>。

#### 3.2.4 诱导根瘤的形成

2, 4-D 和酶处理可诱导根瘤菌进入小麦、油菜、高粱等的根系形成根瘤, 这为根瘤菌进入非豆科作物打开了通道, 也为根瘤菌共生固氮能力向这些植物的转移开辟了新途径<sup>[14]</sup>。

#### 3.2.5 抑制肿瘤的作用

试验证明, 2, 4-D + 9- 氨基吡啶 (ACD) 是强有力的 DNA 多聚酶 (DP) 抑制剂, 在体外对肿瘤有强大的细胞毒性<sup>[15]</sup>。

2, 4-D 的上述各种生理作用引起了人们的重视, 进而对其代谢机理和残留毒性等展开了研究。

## 4 2, 4-D 的代谢降解

2, 4-D 在环境中的代谢产物如图 1 所示。

#### 4.1 在空气和水中的降解

在空气中, 由于气压低, 挥发性在 2, 4-D 的分解和消散中的作用很小。在水环境中, 2, 4-D 的酯水解成阴离子。水解速率与 pH 值有关, 在碱性条件 (如 pH 9) 下比在偏酸条件下水解得快一些<sup>[16]</sup>。在  $\text{O}_2$  或 Ar 的饱和水溶液中, 2, 4-D 在高频超声波 (640 kHz) 作用下会发生降解, 主要的反应中间体为 2, 4- 二氯苯酚 (2, 4-DCP)、对苯二酚和儿茶酚。用高效液相色谱还可检测到几种芳香族化合物, 如 4- 氯儿茶酚、2- 氯 - 对苯二酚、4- 氯苯酚和 1, 2, 4- 苯三元醇等<sup>[17]</sup>。

#### 4.2 在土壤中的降解

2, 4-D 降解的主要路线是微生物降解, 其次是光降解。

微生物降解机制包括脱去乙酸侧链产生 2, 4-DCP, 接着是环的清除和降解生成脂肪酸 (如琥珀酸)。2- 氯对苯二酚是其代谢产物, 2, 4-DCP 和二氧化碳是次要代谢产物<sup>[16]</sup>。

光降解的主要产物是 1, 2, 4- 苯三元醇。但是, 光降解在 2, 4-D 降解中只起到了很小的作用, 而且只在土壤表面发生。当 2, 4-D 初始浓度超过 1.1% 时, 也没有发现降解产物, 表明 2, 4-D 非常能耐土壤光降解<sup>[16]</sup>。

#### 4.3 在各种植物、愈伤组织和细胞悬浮培养中的 2, 4-D 的代谢

用马铃薯所作的试验表明, 2, 4-D 在冷藏条件下一年以内可保持稳定; 在 38  $^{\circ}\text{C}$  时降解半衰期

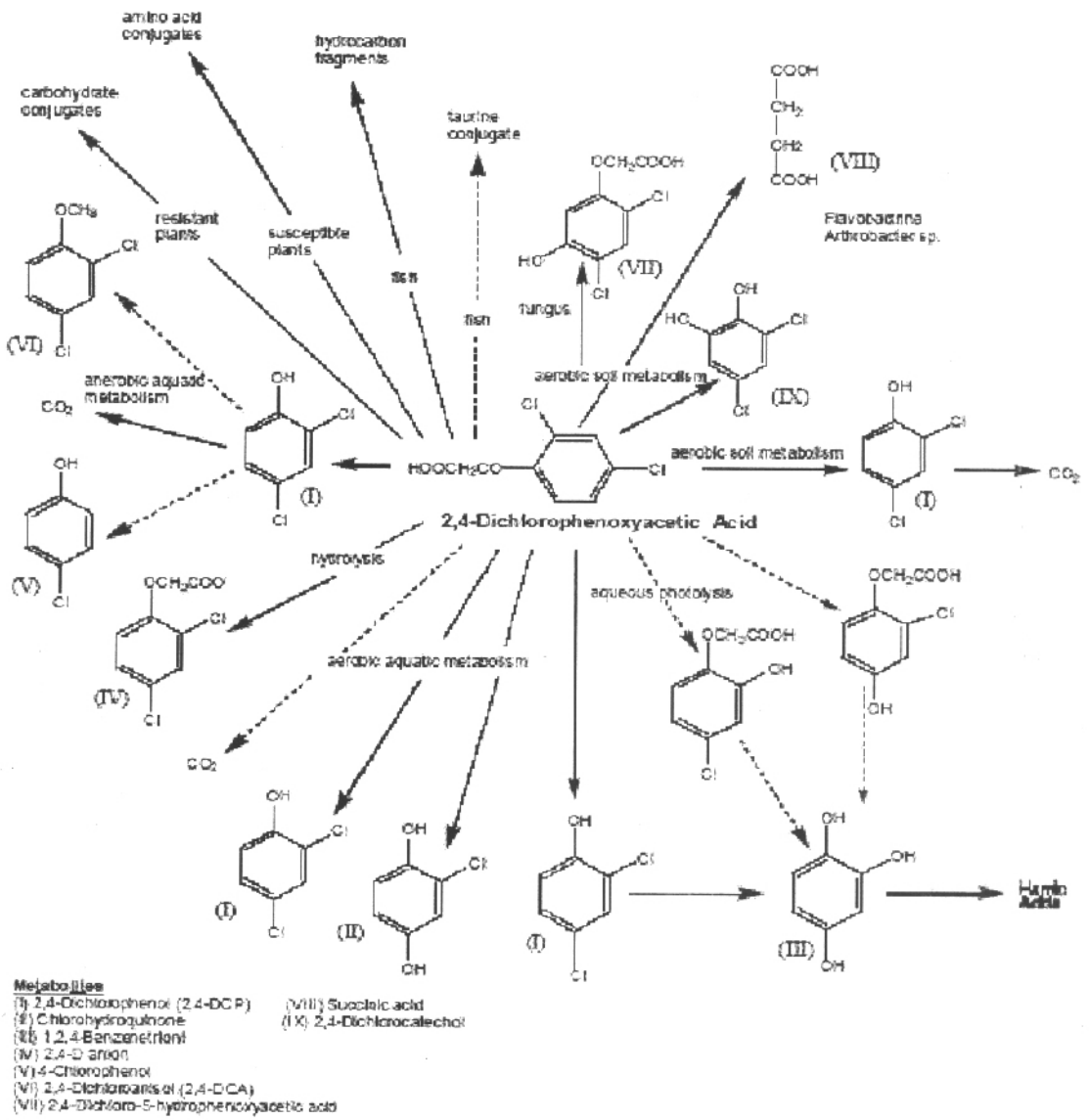


图 1 2,4-D 的降解<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Degradation of 2,4-D

约为 12 个星期。可见 2,4-D 的降解与温度的关系很密切。

整体而言,在各种植物中,有几条 2,4-D 降解途径是很明显的(图 2)。2,4-D 代谢的主要途径包括侧链降解、环的羟基化作用、共轭反应以及合并为生化药剂或植物的生化基质<sup>[18]</sup>。2,4-D 的代谢产物以配糖和自由糖苷配基形式存在。

2,4-D 在植物中的代谢经常是形成葡萄糖酯和氨基酸类化合物或环的羟基化之后进行葡萄糖共轭连接<sup>[19]</sup>。

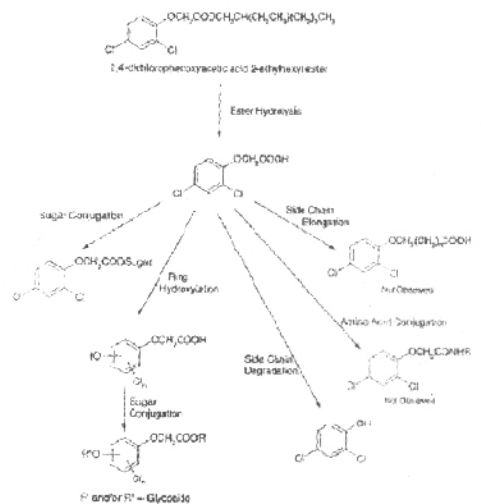


图 2 2,4-D 在植物中的降解途径<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Degradative pathways of 2,4-D in plants

在豆类植物中, 4-羟基-2, 5-二氯苯氧乙酸和4-羟基-2, 3-二氯苯氧乙酸分别是含量最多和最少的2, 4-D代谢物。在小麦、大麦、燕麦和大豆中均发现了类似的代谢物, 在马铃薯及牛奶中还检测到低水平的2, 4-二氯苯酚。

在小麦中, 叶面施用2, 4-D的最初代谢途径是酯水解后形成2, 4-D共轭物。其次是环的羟基化作用, 产生4-羟基-2, 5-二氯苯氧乙酸、4-羟基-2, 3-二氯苯氧乙酸和5-羟基-2, 4-二氯苯氧乙酸。在小麦中观察到的降解机制与在其它完整植物研究中观察到的现象类似, 但与在小麦细胞悬浮培养中不同, 在小麦完整植株中没有观察到氨基酸共轭物的形成<sup>[19]</sup>。

在马铃薯中的最初代谢途径也是酯的水解, 然后进一步转化为4-氯苯氧乙酸和4-羟基-2, 5-二氯苯氧乙酸。

棉花是一种对2, 4-D非常敏感的植物, 但一种具有2, 4-D抗性的转基因棉花却可耐受2, 4-D。该棉花中具有一种 *tfdA* 基因, 它是从一种细菌中获得的。该基因编码催化2, 4-D降解为2, 4-二氯苯酚(2, 4-DCP)的双加氧酶, 将2, 4-D降解成植物性毒素较小的2, 4-DCP。2, 4-DCP很快转化为极性更强的代谢物。这些代谢产物可从酶水解和质谱分析中推导出来。第一个代谢物是2, 4-DCP的葡萄糖共轭物(2, 4-DCP- $\beta$ -D-葡糖苷)。主要的代谢终产物是两个葡糖苷复合体: 2, 4-DCP-(6-O-磺酸)葡糖苷和2, 4-DCP-(6-O-丙二酰基)葡糖苷<sup>[19]</sup>。

2, 4-DCP对动物种群和环境存在潜在的危害, 然而与其它氯化苯酚衍生物(如五氯苯酚)不同, 很少研究它在作物中的代谢产物<sup>[19]</sup>。

## 5 2, 4-D的残留与毒害

2, 4-D的安全问题主要涉及除草剂 Agent Orange(一种剧毒脱叶剂, 曾在越南战争中广泛使用, 2, 4-D与2, 4, 5-T(2, 4, 5-三氯苯酚)的比例为1:1), 它经常被2, 4, 5-T生产中的2, 3, 7, 8-四氯-苯并-P-二噁啉(2, 3, 7, 8-TCDD)污染, 后者具有很高的潜在致癌性、致畸性和胎盘毒性。实验室合成2, 4-D不会产生任何2, 3, 7, 8-TCDD, 然而, 当生产2, 4-D的设备同时用来生产2, 4, 5-T时, 就会交叉污染<sup>[16]</sup>。

虽然2, 4-D是一种低毒性物质, 但它在自然条件下不太容易降解。水溶性低, 进入自然环境中

会产生一定累积, 改变土壤酸碱度和土壤成分的溶解性, 影响土壤正常微生物菌群的生长。

通常, 2, 4-D处理过的植物的韧皮部细胞常被压碎或堵塞, 影响正常营养运输, 导致植物某些部位营养不良或死亡<sup>[16]</sup>。2, 4-D对植物可产生的药害有: 果实畸形、幼叶畸形、植株畸形<sup>[20]</sup>。有些植物(如葡萄、玫瑰、棉花等)对2, 4-D非常敏感, 如果2, 4-D是在迅速生长时期的前夕施用, 则其营养生长和/或生殖生长可能会被破坏, 造成减产。

直接施用或偶然游离的2, 4-D产生的残留可进入池塘和溪流, 存在于河床、池塘底或灌溉水渠底部。空气中的2, 4-D主要来源于喷施<sup>[16]</sup>。

2, 4-D可通过吸收、摄取或通过皮肤进入哺乳动物体内, 但毒性表现很温和, LD<sub>50</sub>变化范围为472 mg/kg(野鸡)-1 600 mg/kg(兔子)<sup>[16]</sup>。

由于2, 4-D的水溶性低和毒性等缺陷, 限制了它在果蔬保鲜领域的应用。但在没有理想的药液全面取代2, 4-D作用的情况下, 国际上(如美国、意大利、以色列、西班牙、荷兰等国家)和我国仍允许在柑橘果实保鲜上使用。我国农业部颁发的《农产品农药残留限量标准汇编》中规定柑桔类水果中的2, 4-D残留限量为2 mg/kg。

由于以上原因, 人们致力于研究2, 4-D残留的控制和毒害的消除。关于这方面有许多报道。用C<sup>14</sup>-2, 4-D进行的研究<sup>[21]</sup>发现土壤中至少有两种微生物生理群具有很强的降解芳香族化合物能力, 带标记的碳源全部耗尽<sup>[22]</sup>。从土壤产碱杆菌分离到一个能降解2, 4-D的 *tfdA* 基因, 它编码2, 4-D单加氧酶, 能将2, 4-D转变成2, 4-二氯酚<sup>[23]</sup>。用DNA重组技术将细菌质粒中降解2, 4-D的基因片段重组到载体质粒上, 然后重组到能够快速繁殖的细菌内。新构建的基因工程菌具有高效降解2, 4-D的功能, 可缩短其在环境中的滞留时间, 减少对生态环境和人体的危害<sup>[24]</sup>。

利用微生物降解2, 4-D的能力可望修复被2, 4-D严重污染的土壤和水环境; 2, 4-D降解酶如作为果蔬洗涤剂的添加剂, 可清除果蔬中的2, 4-D残留。这将使2, 4-D的利用更安全、有效, 能更好地保护环境。

## 6 问题及展望

综上所述, 目前对2, 4-D的性质、生理作用及部分代谢途径已经进行了广泛研究, 这无疑有助

于拓宽 2,4-D 应用领域、改进测量的方法手段等,但仍有许多问题值得深入研究。

如由于 2,4-D 的毒性和残留问题限制了它在果蔬保鲜领域的应用。人们对 2,4-D 在植物组织中的降解和代谢途径以及在果实保鲜中含量变化的情况仍不清楚。而且随着食品管理规范完善和消费者对食品安全性的意识不断增强,迫切需要了解 2,4-D 在植物组织和果实中的降解途径及其残留问题,提出针对性技术,确保果品等食物的安全性。

另外,鉴于生物圈中存在的 2,4-D 污染问题,我们需要找到有效办法减少或消除 2,4-D 对生物和环境的危害。目前,最具吸引力的是微生物降解 2,4-D 的策略。结合对环境和生物群体中的 2,4-D 残留进行有效监控,可达到安全生产、净化环境的目的。

若能对其衍生物、类似物进行研究和筛选,得到具有 2,4-D 生物活性,或比其更有效的、同时毒性更低的生长调节物质,必将促进果蔬保鲜和农业生产的可持续发展。

#### 参考文献 (References):

- [1] 倪迪安, 许智宏. 生长素的生物合成、代谢、受体和极性运输[J]. 植物生理学通讯, 2001, 37(4): 346-352.
- [2] 陈友清, 冯先桔. 衍生化气相色谱法测定柑桔果实中的 2,4-二氯苯氧乙酸[J]. 浙江柑桔, 2003, 20(1): 43-45.
- [3] ANASTASSIADES M, SCHWACK W. Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 825: 45-54.
- [4] 汤澍, 徐秉坤. 高效液相色谱法测定人参组织培养物中 2,4-D 的含量[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 1995, 18(1): 87-89.
- [5] 李金昶, 王璐, 韩明友, 等. 固相萃取富集高效液相色谱法测定苯氧乙酸和 2,4-二氯苯氧乙酸[J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(5): 580-582.
- [6] ANTHONY M F, COGGINS C W Jr. The efficacy of five forms of 2,4-D in controlling preharvest fruit drop in citrus[J]. Scientia Horticulturae, 1999, 81: 267-277.
- [7] ERNER Y, KAPLAN Y, ARTZI B, et al. Increasing citrus fruit size using auxin and potassium[J]. Acta Hort. (ISHS) VII International Symposium on Plant Growth Regulators in Fruit Production, 1993, 329: 112-119.
- [8] CHAMARRO J, ÖSTIN A, SANDBERG G. Metabolism of indole-3-acetic by orange (*Citrus sinensis*) flavedo tissue during fruit development[J]. Phytochemistry, 2001, 57: 179-187.
- [9] 庄荣玉. 菌毒清与 2,4-D 混用对温州蜜柑保鲜贮藏的研究[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(12): 31-34.
- [10] 敬思群. 柑橘保鲜贮藏技术[J]. 北京农业科学, 1999, 17(2): 31-33.
- [11] BHASKARAN S, ROBERT H S. Regeneration in cereal tissue culture[J]. A Review Crop Science, 1990, (30): 1328-1337.
- [12] 韩玉波, 张飞雄. 2,4-D 对小麦种子萌发和根尖细胞分裂的影响[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 64-66.
- [13] 洪剑明, 黄勤妮, 刘祥林, 等. 2,4-D 对玉米根氧化还原活性的影响及其与根生长和酶活性等的关系[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 1998, 19(3): 77-83.
- [14] 曹有龙, 高晓原, 罗青, 等. 人工诱导根瘤菌(ORS-571)与高粱结瘤共生固氮研究[J]. 宁夏农学院学报, 1997, 18(1): 29-35.
- [15] 洗励坚, 刘宗潮, 梁永钜, 等. 若干植物生长调节剂衍生物对 DNA 多聚酶及肿瘤生长的抑制作用[J]. 癌症, 1997, 16(3): 168-171.
- [16] WALTERS J. Environmental fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid[EB/OL]. <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emppm/pubs/fatememo/24-d.pdf>, 1999-08-24.
- [17] PELLER J, WIEST O, KAMAT P V. Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions, evidence for OH-Radical-Mediated degradation[J]. J Phys Chem A, 2001, 105: 3175-3181.
- [18] HAMBURG A, PUVANESARAJAH V, BURNETT T J, et al. Comparative degradation of [<sup>14</sup>C]-2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in wheat and potato after foliar application and in wheat, radish, lettuce and apple after soil application[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 146-155.
- [19] LAURENT F, DEBRAUWER L, RATHAHAO E, et al. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid metabolism in transgenic tolerant cotton (*Gossypium hirsutum*) [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 5307-5311.
- [20] 张志轩. 保护地蔬菜 2,4-D 药害及诊治[J]. 长江蔬菜, 1996, 11: 16-17.
- [21] SOULAS G. Evidence for the existence of different physiological groups in the microbial community responsible for 2,4-d mineralization in soil[J]. Soil Biol Biochem, 1993, 25(4): 443-449.
- [22] 王国惠, 于鲁冀. 细菌生理群的研究及其生态学意义[J]. 生态学报, 1999, 19(1): 128-133.
- [23] 任江萍, 王爱萍, 王智琴, 等. 植物抗除草剂基因研究进展[J]. 山西农业大学学报, 2001, 21(2): 168-172.
- [24] 朱怀兰, 史家樑, 张明. 生物难降解有机污染物微生物处理技术的发展[J]. 上海环境科学, 1997, 16(3): 10-13.