

# 百菌清在中药材浙贝上的残留动态研究

楼 健

(浙江大学 分析测试中心, 浙江 杭州 310029)

**摘要:** 研究了百菌清在浙贝 *Frifillaria thubergii* 上的残留动态, 应用气相色谱电子捕获检测器<sup>63</sup>Ni和1.5% OV-17+2.8% OV-210 Chromosorb W/AW-DMCS(80-100目)色谱柱, 测定百菌清在浙贝叶、块根和土壤中的残留量。该方法在浙贝叶、块根和土壤中的回收率分别为94.7%、101.6%、119.3%, 百菌清在浙贝叶和土壤中的半衰期分别为4.8和4.7 d。

**关键词:** 百菌清; 浙贝; 残留动态; 半衰期

**中图分类号:** S481.8      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-7303(2002)02-0093-04

近年来中药材(制品)在国内外得到广泛的应用, 中成药消费水平每年稳步上升, 中药材的生产量也随之增长。浙贝是浙江省重点的中药材出口品种之一, 但生产者缺乏有关安全与合理使用农药的知识, 滥用农药现象普遍, 造成农药残留量超过允许标准而影响外贸出口。我国加入WTO后, 对农药残留量标准的要求也随着提高。因此, 为提高农药使用的安全性, 保障人民身体健康, 符合国际医药市场的相应标准, 很有必要对中药材的农药残留量及其安全使用标准进行研究。

目前危害浙贝的主要病害是黑斑病 *A lternaria* sp., 普遍使用百菌清防治。百菌清(chlorothalonil)是一种非内吸性广谱杀菌剂, 对黑斑病有良好的防治效果<sup>[1]</sup>。我们根据生产上的实际情况, 测定了百菌清在中药材浙贝上使用后的残留量, 并依据百菌清在浙贝上的残留动态试验结果, 制定该农药在浙贝上的安全使用标准, 以达到安全有效地使用百菌清的目的。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津GC-9A带ECD检测器; 岛津CR-3A数据处理机; 高速组织捣碎机。

试剂: 丙酮、无水硫酸钠(分析纯); 石油醚(光学纯, 60~90); 标样, 百菌清含量为91.0%。

供试药剂: 75%百菌清可湿性粉剂(日本SDS Biotech K. K. 制造)。

### 1.2 试验设计

1.2.1 百菌清在浙贝叶、土壤中的残留消解试验 在杭州彭埠基地进行了百菌清在浙贝叶、土壤中的残留消解试验。在播种5个月后, 以75%百菌清可湿性粉剂兑水稀释300倍后喷洒于浙贝植株上, 用药量4500 g/hm<sup>2</sup>。试验面积为12 m<sup>2</sup>, 每小区面积为4 m<sup>2</sup>, 设3个重复, 另设空白对照。分别于施药后1 h和1、3、5、7、15、20 d在每小区内随机采集浙贝叶和表层0~10 cm的土壤样品, 做残留量测定。

1.2.2 百菌清在浙贝上的最终残留试验 试验地点同上, 分别在1999年4月和2000年4月进行了两年的百菌清在浙贝块根的残留试验。百菌清可湿性粉剂兑水稀释300倍后喷洒于浙

作者简介: 楼健, 女, 上海人, 实验师, 主要从事仪器分析和农药残留分析方面的研究

贝植株上, 试验面积为  $24 \text{ m}^2$ , 以  $4 \text{ m}^2$  为一小区, 设 3 个重复, 并设空白对照。设二档浓度用量, 分别以  $2\ 250 \text{ g/hm}^2$  和  $4\ 500 \text{ g/hm}^2$  的剂量施药 3 次, 每隔 10 d 喷 1 次, 施药后间隔 5 d 采集地下块根, 做残留量测定。

### 1.3 分析方法

1.3.1 提取和净化 提取: 称取捣碎后的浙贝叶、块根、土样(经风干过 40 目筛)各 10 g, 分别置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 加入 100 mL 丙酮, 在振荡器上振荡 30 min。将提取液分别滤入 250 mL 的分液漏斗中, 用 20 mL 丙酮洗涤残渣, 加入 50 mL 质量分数为 3% 的硫酸钠水溶液, 再分别加入 40、30、30 mL 的石油醚萃取 3 次, 将 3 次的提取液合并, 浓缩至 5 mL<sup>[2]</sup>。

净化: 用  $\varnothing 16 \text{ mm} \times 30 \text{ cm}$  的玻璃色谱柱, 从下到上依次填入脱脂棉 4 g 无水硫酸钠 10 g 中性氧化铝 4 g 无水硫酸钠。先约 10 mL 丙酮/石油醚(2:3, 体积比)混合溶剂预淋柱子, 再分别将叶、块根、土样的浓缩液倾入净化柱中, 用 100 mL 烧瓶收集淋洗液。分别用丙酮/石油醚(2:3, 体积比)混合溶剂 60 mL, 分 4 次淋洗, 收集淋洗液, 然后浓缩至约 2 mL, 用石油醚定容至 10 mL, 供气相色谱仪测定。

1.3.2 气相色谱条件 色谱柱:  $3 \text{ mm} \times 1.6 \text{ m}$  玻璃柱, 内填 1.5%OV-17+2.8%OV-210 chromosorb W/AW DMCS(80~100 目); 柱温: 195; 汽化室及检测器温度: 210; 载气为  $\text{N}_2$ (99.999%); 流速:  $50 \text{ mL/min}$ ; 检测器: ECD。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浙贝中百菌清残留量测定方法

采用电子捕获检测器测定百菌清残留量, 该方法操作简单, 方法回收率亦较高。通过液-液萃取和层析柱净化, 可有效地分离杂质, 见图 1(A 为浙贝空白样品, B 为标准样品, C 为第 5 天采集的样品)。

### 2.2 方法的灵敏度

本测定方法最小检出量  $2.0 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ , 百菌清在浙贝叶、块根和土壤中的最小检出浓度分别为  $2.0$ 、 $2.0$ 、 $3.0 \mu\text{g/kg}$ 。

### 2.3 百菌清在浙贝叶、块根和土壤中的添加回收率

对空白浙贝叶、块根和土壤分别按 0.05、0.10、1.0 mg/kg 的浓度添加药液, 添加后充分摇匀, 按上述 1.3 分析方法进行检测。实验测得百菌清在浙贝叶、块根和土壤中的添加回收率均在 94.7%~119.3% 之间, 变异系数分别在 4.86%~6.35% 之间。

### 2.4 百菌清在浙贝叶及土壤中的残留消解动态分析

经测定, 百菌清在浙贝叶及土壤中的残留消解动态结果如表 1 所示。从表 1 中的数据可看出, 随着时间延长, 百菌清在浙贝叶和土壤中的残留量逐渐下降。试验结果表明, 百菌清在浙贝叶及土壤中残留消解较快, 3 d 后浙贝叶中百菌清消减了 47.7%, 土壤中百菌清消减了 57.3%, 趋势较为一致。将试验测定结果进行统计分析, 得到百菌清在浙贝叶及土壤中的消解方程分别为:  $C = 76.970 e^{-0.1440t}$ ,  $r = 0.9418$  和  $C = 77.60 e^{-0.1475t}$ ,  $r = 0.9221$ , 其残留半衰期分别为 4.8 d 和 4.7 d。

### 2.5 百菌清在浙贝块根中的最终残留量

75% 的百菌清可湿性粉剂兑水稀释 300 倍后喷洒于浙贝作物上, 分别以  $2\ 250 \text{ g/hm}^2$  和  $4\ 500 \text{ g/hm}^2$  的剂量施药 3 次, 最后 1 次喷药距采收 20 d。分别对间隔 5 d 采集的地下块根进行

分析测定, 结果列于表 2。结果表明, 无论剂量大小, 15 d 后浙贝块根中的百菌清残留量均小于  $0.1 \text{ mg/kg}$ 。

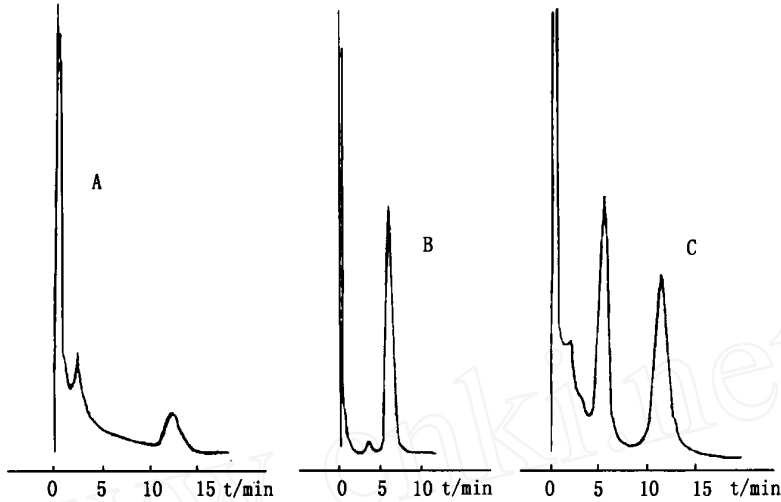


Fig. 1 GC chromatograms

A. CK B. Standard sample of chlorothalonil C. Chlorothalonil in sample of Zhebei root

## 2.6 讨论

百菌清虽然是一种广谱性杀菌剂, 但目前国内外尚未见其在浙贝及土壤中残留、降解的有关报道, 也未见百菌清在浙贝上的最大残留限量MRL值的报道。根据日本1974年制定的百菌清在茶叶果蔬上最大允许量为  $1 \text{ mg/kg}$ , 我国1990年3月1日实施的农药合理使用准则规定百菌清在番茄上的残留限量为  $5 \text{ mg/kg}$ , 花生仁为  $0.1 \text{ mg/kg}$ <sup>[3]</sup>, 通过浙贝残留试验结果, 我们建议取  $0.1 \text{ mg/kg}$  为百菌清在浙贝上的最大允许残留限量较为安全。同时, 根据本试验的最终残留数据, 建议百菌清在浙贝上最后一次施药与收获的安全间隔期为 15 d 较合理。

Table 1 Dynamic of chlorothalonil residue in leaves of Zhebei and in soil

Sampling time/d	In leaves of Zhebei		In soil	
	Residue / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Percentage of residue (%)	Residue / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Percentage of residue (%)
0	$281.8 \pm 6.25$	96.7	$0.96 \pm 0.040$	100
1	$291.2 \pm 7.45$	100	$0.75 \pm 0.022$	78.1
3	$139.0 \pm 4.45$	47.7	$0.55 \pm 0.048$	57.3
5	$100.8 \pm 3.85$	34.6	$0.24 \pm 0.026$	24.1
7	$59.8 \pm 4.15$	20.5	$0.18 \pm 0.02$	18.1
10	$29.8 \pm 6.42$	10.2	$0.11 \pm 0.033$	11.5
15	$22.9 \pm 5.26$	8.2		
20	$19.3 \pm 3.35$	7.0		

Table 2 Residues of chlorothalonil in roots of Zhebei

Dose/g · hm <sup>-2</sup>	Sampling time/d	Average residues of chlorothalonil/mg · kg <sup>-1</sup> (X ± S)	
		1st year	2nd year
4500	5	0 2510 ± 0 0180	0 1270 ± 0 0240
	10	0 1208 ± 0 0240	0 0833 ± 0 0024
	15	0 0949 ± 0 0024	0 0640 ± 0 0066
	20		0 0601 ± 0 0100
	25	0 0663 ± 0 0033	0 0567 ± 0 0011
2250	5	0 0981 ± 0 0190	0 0840 ± 0 0025
	10	0 0613 ± 0 0240	0 0567 ± 0 0011
	15		0 0541 ± 0 0201
	20	0 0561 ± 0 0008	0 0567 ± 0 0073
	25	0 0393 ± 0 0008	0 0361 ± 0 0033

## 参考文献:

- [1] 刘乾开. 新编农药使用手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993
- [2] 楼健, 赵德生. 气相色谱测定蔬菜上百菌清的残留量方法研究 [J]. 环境污染与防治, 1993, 15(3): 38-39
- [3] 农业部农药检定所. 中华人民共和国——农药合理使用准则 [M]. 北京: 农业出版社, 1991.

## Research on Dynamic of Chlorothalonil Residue in Zhebei

LOU Jian

(Analysis and Testing Center, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

**Abstract:** The dynamic of chlorothalonil residue in leaves of Zhebei (*Frijillaria thuubergii*) and in soil was studied. Chlorothalonil was separated directly by a glass column filled with Chromosorb W/AW DMCS, coated with 1.5% OV-17 and 2.8% OV-210 and measured with a <sup>63</sup>Ni electron capture detector (ECD). Chlorothalonil recoveries in leaves, root and soil were 94.7%, 101.6% and 119.3% respectively. Half-life of chlorothalonil were 4.8 days in leaves of Zhebei, and 4.7 days in soil.

**Key words:** chlorothalonil; Zhebei; dynamic of residue; half-life