

多菌灵在人参生长期的残留动态研究

田金改¹, 金红宇¹, 彭方², 杜庆鹏¹, 林瑞超¹

(1. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050; 2. 武汉市药品检验所, 湖北 武汉 430012)

摘要:目的 研究种植人参生长期施用多菌灵后, 农药在人参叶、茎与根部的动态降解试验及人参药材中的残留情况。方法 采用 HPLC 法测定试验期所采集的样品中多菌灵农药的量。结果 将数据进行回归处理, $Y = -0.1207X + 5.1424$, $r = 0.974$ (多菌灵 0.5%); $Y = -0.106X + 4.3275$, $r = 0.973$ (多菌灵 0.2%), 半衰期分别为: 多菌灵 0.5% 为 6.61 d, 多菌灵 0.2% 为 5.94 d。结论 多菌灵在人参茎叶中的动态曲线符合直线方程 $\ln C = \ln C_0 - kt$, 人参根部的多菌灵农药动态降解在 15~20 d 内已全部降解。

关键词: 人参; 多菌灵; 残留; HPLC

中图分类号: R282.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)09-1413-03

Residue of carbendazim at growth period of ginseng

TIAN Jin-gai¹, JIN Hong-yu¹, PENG Fang², DU Qing-peng¹, LIN Rui-chao¹

(1. National Institute for the control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China;

2. Wuhan Institute for Drug Control, Wuhan 430012, China)

Key words: ginseng; carbendazim; residue; HPLC

栽培人参属多年生植物(一般4年), 每年春季出苗展叶期易染立枯病(*Rhizoctonia solani* Kuhn), 1~3年生人参发病较重, 受害参苗在土表下干湿土交界的茎部呈褐色环状缢缩, 幼苗折倒死亡, 对人参的产量影响较大。多菌灵农药是苯并咪唑衍生物类化合物, 其功能是高效、内吸、广谱, 对于囊菌纲的病原菌和半知菌类的大多数病原真菌有效。现栽培人参、西洋参等植物防治立枯病普遍均施多菌灵农药。

由于人参药材药用部位根、叶两部分, 人参施药方式为喷撒式。考虑多菌灵农药是内吸型, 先在叶、茎上代谢, 同时人参根部也吸收并代谢多菌灵, 存在一个残留分解过程。故动态降解实验分两部分进行, 首先考察人参施农药后叶、茎上的农药动态降解, 其次考察人参根部农药从吸收到降解的动态试验^[1~5]。

1 田间降解的动态试验

1.1 试验地点: 吉林省西洋参集团人参规范化种植试验田, 总面积 90 m²。

1.2 试验步骤: 人参为4年生, 按种植计划在2005年秋采收。此次的施药多菌灵0.2%、0.5%。2个施药水平设3个重复小区, 面积3 m×10 m, 保护行距2 m。并设一个空白对照小区, 面积10 m²。于2005年5月20日当天喷药后按一定间隔时间, 按照“S”法分别采集样品(同时收集少量植株附近土壤, 备

用)。所采样品为全株, 采样后立即分别包装好, 于低温冰箱中保存备用。

2 降解的动态试验与结果

2.1 样品: 人参(新鲜的整株)药材由吉林省西洋参集团有限公司按动态降解实验设计、采集提供。

2.2 仪器与试剂: 日本岛津 LC-10AT 型高效液相色谱仪; SPD-10AD 紫外可见检测器; SIL-10AD 自动进样器; SCL-10A 系统监控器; 甲醇为色谱纯, 四氢呋喃为色谱纯, 水为高纯水, 其他试剂均为分析纯。多菌灵对照品(BW3441)购自国家标准物质中心。

2.3 色谱条件: 色谱柱为 Diamonsil C₁₈ 柱(200 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-四氢呋喃-水(43:2:55); 体积流量 1.0 mL/min; 检测波长为 277 nm; 理论板数按多菌灵峰计算应不低于 3 000。

2.4 线性试验: 精密称取多菌灵对照品 9.63 mg, 用甲醇稀释成质量浓度为 96.3 μg/mL 的溶液, 再精密吸取该溶液 10、5、1、0.5、0.1 mL 分别置 100 mL 量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 分别吸取 20 μL, 注入液相色谱仪, 测定。以对照品质量浓度为横坐标, 对照品峰面积为纵坐标, 结果经回归分析, 多菌灵在 1.926~192.6 ng 与峰面积有良好的线性关系, 回归方程为 $Y = 76237X - 1105$, $r = 0.99999$ 。

2.5 供试品溶液制备:将所采样品按茎叶和根分别匀浆(每天所采 3 区合并混匀),称取样品适量(茎叶 5 g,根 10 g),置于 50 mL 具塞三角瓶中,依次用 30、30、20 mL 丙酮超声 30、15、15 min,滤过,滤液合并用真空旋转浓缩器 35 ℃ 浓缩至约 10 mL,加入 2% 氯化钠溶液 50 mL,摇匀后加 2 mol/L 盐酸溶液 10 mL,摇匀,转移置分液漏斗中,加 20 mL 二氯甲烷萃取脱色(颜色深时可萃取 2 次),二氯甲烷层用 1 mol/L 盐酸 10 mL 反萃取一次,弃去二氯甲烷液,酸液用 2 mol/L 氢氧化钠调节 pH 至 7~8,再用二氯甲烷萃取 3 次(30、20、20 mL),合并二氯甲烷提取液,于 50 ℃ 水浴中蒸干,残渣用甲醇溶解,稀释至 2 mL,摇匀,即得。

2.6 样品测定:称取样品适量(匀浆后),按供试品溶液制备方法制备供试品溶液,按色谱条件进行测定。

2.7 动态降解试验:将所采样品茎叶(0、1、2、5、9、15、20 d)分别按测定法进行测定,测定残留量进行回归处理,得回归方程: $Y = -0.1207X + 5.1424$, $r = 0.974$ (多菌灵 0.5%); $Y = -0.106X + 4.3275$, $r = 0.973$ (多菌灵 0.2%)。多菌灵在人参茎叶中的动态曲线符合直线方程 $\ln C = \ln C_0 - kt$ (C : 农药的浓度; C_0 : 农药起始残留; t : 施药后的降解时间; k : 降解常数),符合一级动力学反应,半衰期分别为 6.61 d(多菌灵 0.5%)和 5.94 d(多菌灵 0.2%),见图 1。

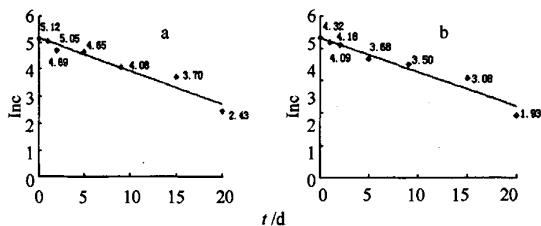


图 1 人参茎、叶降解线性图(a-多菌灵 0.5 %、b-多菌灵 0.2 %)

Fig. 1 Range degradation of ginseng stems and leaves (a-carbendazim 0.5 %, b-carbendazim 0.2 %)

2.8 人参根吸收及降解同步动态试验:将所采样品根(0、1、2、5、9、15、20、40 d)分别按测定法进行测定,结果及趋势见图 2。

3 讨论

3.1 考虑本课题的实际情况,实验田选在基地进行。由于今年气候的变化较大,原定于 5 月 12 日施药因气温较低推迟到 5 月 20 日进行。为使人参植物生长施农药动态降解实验的顺利进行,保证实验的显效性,此次施药选用 0.2%、0.5% 多菌灵。

3.2 查阅的有关文献报道一般为某植物动态降解

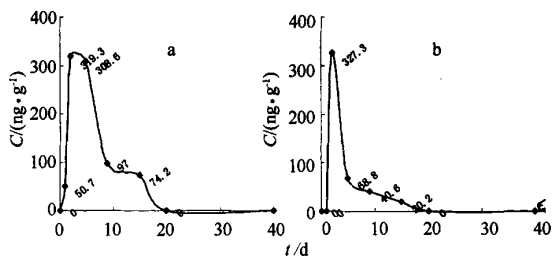


图 2 人参根吸收和降解动态图(a-多菌灵 0.5 %、b-多菌灵 0.2 %)

Fig. 2 Absorption and degradation of ginseng root (a-carbendazim 0.5 %, b-carbendazim 0.2 %)

试验,此次试验首先考察人参施农药后叶、茎上的农药动态降解,进一步深入考察人参根部农药从吸收到降解的动态试验数据,并按农药的动力学一级降解模式,经过对大量试验数据的统计,得到了该农药降解的回归方程: $Y = -0.1207X + 5.1424$, $r = 0.974$ (多菌灵 0.5%); $Y = -0.106X + 4.3275$, $r = 0.973$ (多菌灵 0.2%)。半衰期分别为 6.61 d(多菌灵 0.5%)和 5.94 d(多菌灵 0.2%)。其 r 值为极显著,试验显示该农药多菌灵在人参茎叶中的动态曲线符合直线方程 $\ln C = \ln C_0 - kt$, 浓度降解符合农药的动力学一级降解模式。

3.3 鉴于本课题是中药材中农药安全使用控制技术示范研究,人参的常用药部位为根部,《中国药典》2005 年版一部收入了人参叶,由于多菌灵农药是苯并咪唑衍生物类化合物,为内吸型的广谱农药,其杀菌作用途径,从叶到茎到根,而根部是逐渐从吸收到最大量然后再逐渐降解。此次试验结果与课题技术设计路线非常吻合(见人参根吸收和降解动态图 2)。

3.4 人参叶、茎农药动态降解在 20 d 内符合农药的动力学一级降解模式。但仍残存少量的农药约 6.9 $\mu\text{g/g}$ (考虑两种原因可能污染,也可能未降解)。人参根部农药动态降解在 20 d 内已全部降解,符合农药的动力学一级降解模式。

3.5 栽培人参属多年(一般 4 年)生植物,每年春季出苗展叶期易染立枯病,1~3 年生人参发病较重,为预防病菌的产生,在每年春季出苗展叶期施用多菌灵农药。栽培人参一般在 4~5 年时,秋季采收。本试验期分别选在收获年的春季施药后作动态降解试验,秋季采收后人参中的农药残留的监控考察。

3.6 确定多菌灵的代谢周期及残留情况,提出同类中药材中农药安全施用方案,保证人参产品质量。

References:

- [1] Lu Y H, Chen Y J, Yu Z J, et al. Residue and degradation of profenofos in soil [J]. J Environ Health(环境与健康杂志),

- 2002, 19(5): 377-378.
- [2] Hao J Z. Determination of carbendazim in fruits by HPLC [J]. *Chin J Health Lab Technol* (中国卫生检验杂志), 2004, 14(5): 586-587.
- [3] Xue J, Chen J M, Ge X, et al. Residual analysis of carbendazim in *Folium Isatidis* [J]. *Environ Chem* (环境化学), 1995, 14(5): 156.
- [4] Chen J M, Xue J, Wang C L, et al. RP-HPLC Determination of residue of carbendazim in *Panax quinquefolium* [J]. *Environ Chem* (环境化学), 1995, 14(6): 541-545.
- [5] Pan H J, Li Q M. Analytical method of chlorothalonil + thiram 70WP by HPLC [J]. *Pesticide Sci Adminis* (农药科学与管理), 2004, 25(5): 4-6.
- [6] Tang H M, Ding X P. Determination of chlorothalonil and metalaxyl mixture by HPLC [J]. *Mod Agrochem* (现代农药), 2003, 2(3): 19-21.

重新评价香加皮的主产地及其原植物杠柳

李天祥, 田俊生, 张丽娟*, 潘桂湘, 刘虹, 高秀梅, 张伯礼

(省部共建教育部重点方剂学实验室 国家中药高新技术产业基地天津现代中药研究中心)

天津中医药大学中医药研究中心, 天津 300193)

摘要:目的 详细调查香加皮原植物杠柳在主产区资源分布现状和蕴藏量, 为进一步开发香加皮的天然资源提供科学的依据。方法 采用走访调查和现地取样相结合的方法, 对文献记载的香加皮主产区 5 省市(河北、山西、河南、山东、天津)21 个产地进行实地考察。结果 传统观点“出产优质香加皮的兖州”已经不出产香加皮; 香加皮的产地有较大的变化, 并以山西、河北一带为主; 杠柳叶多为披针形、革质; 杠柳呈灌木、蔓生灌木、大藤本状的形态变化。结论 通过考察确定了杠柳目前在主产区的分布情况, 并提出了“杠柳叶多为披针形、革质, 其植物形态呈多样性”的观点。

关键词: 香加皮; 杠柳; 形态多样性; 主产区

中图分类号: R282.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)09-1415-03

Re-assessment of main habitats of *Cortex Periplocae* and original plant *Periploca sepium*

LI Tian-xiang, TIAN Jun-sheng, ZHANG Li-juan, PAN Gui-xiang,

LIU Hong, GAO Xiu-mei, ZHANG Bo-li

(Laboratory of Pharmacology of Traditional Chinese Medical Formulae Co-Constructed by The Province-Department, Tianjin Modern Chinese National Medicine Research Center of National Chinese Medicine High and New Technology Industry Base, Chinese Medicine Research Center of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China)

Key words: *Cortex Periplocae*; *Periploca sepium* Bunge; diversity of morphology; main productive area

香加皮来源于萝藦科植物杠柳 *Periploca sepium* Bunge 的干燥根皮, 为常用中药材。功效祛风湿、强筋骨。近年来用于慢性充血性心力衰竭的治疗^[1], 效果较好, 而且临床需求量越来越大。

《中国植物志》记载: “杠柳为落叶蔓性灌木, 长可达 1.5 m。主根圆柱状, 外皮灰棕色, 内皮浅黄色。具乳汁, 除花外, 全株无毛; 小枝对生, 具皮孔。叶卵状长圆形, 长 5~9 cm, 宽 1.5~2.5 cm, 膜质。聚伞

花序腋生, 着花数朵; 花序梗和花梗柔弱; 花冠紫红色, 辐状, 中间加厚呈纺锤形, 反折, 内面被长柔毛; 副花冠环状; 雄蕊着生在副花冠内面, 并与其合生。蓇葖果 2 枚, 圆柱形, 长 7~12 cm。种子长圆形, 黑褐色, 顶端具白色绢质种毛。花期 5~6 月, 果期 7~9 月。分布于吉林、辽宁、内蒙古、河北、山东、山西、江苏、河南、江西、贵州、四川、陕西和甘肃等省区。”^[2] 笔者采用走访调查和现地收样相结合的方法

收稿日期: 2006-01-25

基金项目: 天津市卫生局中医、中西医结合基金(20055072); 天津市科委应用基础研究计划项目(05YFJZJC01102); 天津市高等学校科技发展基金项目(20050310)

作者简介: 李天祥(1968—), 男, 天津中医药大学在读硕士研究生, 从事药用植物种质资源研究工作。

Tel: (022)60269330 E-mail: litianxiang612@sina.com

* 通讯作者 张丽娟 Tel: (022)27479172 E-mail: lijuanzhang63@163.com