

文章编号:1003-8701(2013)01-0033-03

露地小白菜及土壤中博落回杀菌剂 残留量的研究

曾杨清¹,余彩霞¹,张崇军¹,范家佑^{2*}

(1. 四川工商职业技术学院,四川 都江堰 611830;2. 贵州大学生命科学学院,贵阳 550025)

摘要:本文采用田间实验方法,研究了植物源农药博落回杀菌剂在露地不结球白菜(俗称小白菜, *Brassica rapa* L. *Chinensis* Grou)及土壤中的残留量变化,为在无公害农产品的生产方面提供参考。结果显示:分别以浓度 750 g/hm²、1 500 g/hm² 的博落回杀菌剂处理露地小白菜,其在露地小白菜中的残留降解动态变化表现为前 5 d 降解较快,15 d 以后基本无残留;而在土壤中的残留降解动态变化则表现为前 7 d 降解缓慢,7 d 后降解速度则大大加快,32 d 以后基本无残留;其农药残留半衰期分别为 1.83 d 和 8.37 d,且最后残留量都低于我国对植物源农药的残留最大允许限量 0.500 0 mg/kg。因此,博落回在露地小白菜及土壤中属易降解、低残留、安全性较高的植物源农药,适合在农业生产方面推广使用。

关键词:博落回杀菌剂;残留检测;残留量

中图分类号:S481+.8

文献标识码:A

Studies on Residual of Macleaya Fungicide in pakchoi and Soil

ZENG Yang-qing¹, YU Cai-xia¹, ZHANG Chong-jun¹, FAN Jia-you^{2*}

(1. Sichuan Technology and Business College, Dujiangyan 611830;

2. Life Science College of Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to provide a theoretical basis for the use of Macleaya fungicide to produce green vegetable, a field experiment was carried out to reveal the dynamics of Macleaya fungicide residue in pakchoi and soil. The results showed that spraying of 750 or 1500g/hm² Macleaya fungicide solution to pakchoi, Macleaya fungicide in pakchoi degraded quickly in the first 5 days and nearly degraded totally after 15 days; while Macleaya fungicide in soil degraded slowly in the first 7 days, then the degradation rate was accelerated, after there was no Macleaya fungicide residue in soil after 32 days. The residual half-life of Macleaya fungicide were 1.83d and 8.37d in pakchoi and soil, and the finally residues of Macleaya fungicide in pakchoi and soil were less than the MRL values 0.500 0 mg/kg. The results implied that Macleaya belong to easily degradable, non-polluting, high security plant source pesticides, which was suitable for widespread in agricultural production.

Keywords: Macleaya fungicide; Residual detection; Amount of residue

在过去的半个世纪中,化学农药在防治农作物的病、虫、草、鼠害等方面做出了巨大贡献,但其

引发的农药残留和环境污染等问题也不容忽视,农产品中农药的残留问题已经引起了人们的高度关注。生物农药具有生产成本低、高效、低残留、低毒副作用等优点,在病虫害防治中具有越来越重要的地位,已成为 21 世纪农业生物技术产业中的研究开发热点之一。作为生物农药的一种,植物源农药在农作物的病虫、鼠害的防治中一直起着重

收稿日期:2012-09-23

基金项目:贵州省社会发展攻关项目【黔科合 SY(2010)3072 号】

作者简介:曾杨清(1963-),女,讲师,研究方向:生物化学与微生物学等。

通讯作者:范家佑,女,副教授 E-mail:wh630712@163.com

要的作用。随着人们环保意识的增强,为保护生态环境实现农业可持续发展,植物源农药得到了更广泛的重视和发展^[1-3]。

博落回(*Macleaya cordata*(Willd)R.Br)又名号筒杆、山梧桐、三钱三、勃勒回等,在我国多分布于云、贵、川等地,农业上常用其防治蚜虫、菜青虫等农作物虫害。虽然博落回作为生物农药现在已经被应用于农业生产中,但研究报道多为其主要成分血根碱和白屈菜红碱的理化性质、杀虫、杀菌作用及其他药理作用方面^[4-15],其在农产品和环境中的残留情况的研究却寥寥无几^[16-19]。为此,本试验选用露地小白菜作为试验材料,研究不同浓度博落回杀菌剂及不同施药次数处理露地小白菜后,博落回杀菌剂在露地小白菜及土壤中的残留动态及最终残留量,并根据相关数据对其安全性做出科学、合理的评价,为博落回在农业生产中的实际应用提供更科学的依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

TU-1810 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)、JJ-2 组织捣碎匀浆机(常州澳华仪器有限公司)、SHB-3 循环水多用真空泵(郑州杜甫仪器厂)、色谱柱、索氏漏斗。

1.2 试剂

无水乙醇、盐酸、氨水、氢氧化钠(重庆川江化学试剂厂)等均为分析纯;氧化铝、颗粒状活性炭、AB-8 型大孔吸附树脂(南开大学化工厂);改良的碘化铋钾等。

1.3 材料与方法

1.3.1 样品处理

露地小白菜去除根、泥土和明显腐烂的部位,利用 JJ-2 组织捣碎匀浆机捣碎成浆后准确称取 1.000 0 kg 至大三角瓶中,加入足量的蒸馏水,用 36%~37% 的盐酸调节浆液的 pH 值到 2 左右,浸泡 2 h 后再将大三角瓶放到 HY-4 调速振荡器上剧烈震荡 2 h,静置 1 h 后于 SHB-3 循环水多用真空泵上多次抽滤,至滤液用改良的碘化铋钾试剂检测呈阴性为止;合并滤液,并浓缩定容至 1 L,于 TU-1810 型紫外可见分光光度计中进行检测^[20]。

1.3.2 博落回杀菌剂提取物

采用酸水提取工艺^[21]提取博落回杀菌剂,然后利用紫外可见分光光度计进行检测。

2 试验方法

2.1 露地小白菜及土壤中博落回残留量的研究

按照农药残留试验准则,选择贵州省贵阳市花溪区贵州大学南校区附近一露地小白菜田地作为试验区。其中每 20 m² 为一个试验小区,按施药量、施药次数随机排列,每个处理设 3 个重复小区。各小区之间设保护行,同时设有不施药的对照小区。

分别按照 750 g/hm² 和 1 500 g/hm² 量细雾喷洒施药。采用随机多点取样法,从各重复小区中分别进行采摘露地小白菜样品。每个处理的采样量为 2~5 kg,按 1.3.1 的方法操作,获取样品液。

2.1.1 露地小白菜中博落回杀菌剂残留量的研究

施药剂量以最大推荐剂量(即为 750 g/hm²)计,于露地小白菜生长期喷施药液 1 次,分别于施药后的 1/12、1、2、3、5、7、14、15 d 进行采样,测定其中的农药残留量。以获取博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解规律和半衰期。

2.1.2 土壤中博落回杀菌剂残留量的研究

考虑到紫外可见分光光度计检出限(LOD)较大的问题,本试验中关于土壤中的博落回杀菌剂的残留试验部分并未按照农药残留试验准则进行研究。而是取 15 kg 田间的土壤对其喷洒了含有 0.3 g 博落回杀菌剂的低浓度乙醇溶液,然后分别于施药后的 1/12、1、2、3、5、7、14、21、27、30、31、32 d 进行采样,每次按不同点随机采取土样 1 kg 左右。土样采集时,应先去除石块、动植物残体等杂质,再充分混匀后,通过粉碎、过筛(1 mm 孔径)处理后,准确称取其中的 0.500 0 kg,按照上述露地小白菜样品处理方法进行提取、浓缩和纯化,最后定容至 0.5 L,于 TU-1810 型紫外可见分光光度计中进行检测。

2.2 影响博落回残留量的因素

2.2.1 不同处理浓度的采收间隔期对博落回残留量的影响

在露地试验菜田中,分别按最大推荐剂量(即为 750 g/hm²)和最大推荐剂量的 2 倍(即为 1 500 g/hm²)处理同一品种、同一生长期的露地小白菜,于露地小白菜生长期喷施药液 1 次,再分别于施药后的 3、5、7、14、15 d 进行采样,测定其中的农药残留量。观察不同剂量下博落回杀菌剂残留的安全性,并进行分析比较。

2.2.2 不同处理次数的采收间隔期对博落回残留量的影响

用 2.2.1 中的方法处理同一品种、同一生长期的露地小白菜施药 2 次和 3 次,期间相隔 7 d,并

于最后一次施药后的 3、5、7、14、15 d 进行采样，测定其中的农药残留量。观察农药是否有累积效应，并进行分析比较。

2.3 博落回残留量检测方法

使用 TU- 1810 型紫外可见分光光度计以外标法进行残留检测：即先在选定的测定波长(284 nm)下，分别测定一系列已知浓度(5.000 0μ g/mL、10.000 0μg/mL、15.000 0μg/mL、20.000 0μg/mL 和 25.000 0μg/mL)的博落回乙醇标准溶液的光吸收值，以博落回乙醇标准溶液的浓度为横坐标，光吸收值为纵坐标，绘制标准曲线，所得标准曲线如图 1 所示。

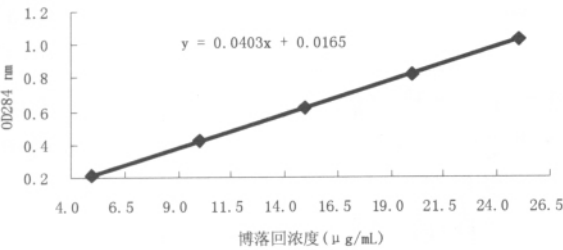


图 1 博落回杀菌剂的乙醇标准溶液校正曲线

然后进行样品测定，在曲线找出与样品吸光度值相应的浓度值，然后利用图 1 中公式即可计算出农药残留量的数值。

3 结果与讨论

3.1 结果

3.1.1 露地小白菜及土壤中博落回残留量的研究

3.1.1.1 在露地小白菜中的残留降解动态

博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解动态变化测定结果见表 1。

表 1 博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解动态变化结果

采样距施药天数(d)	残留量(mg/kg)	降解率(%)
1/12	18.689 0	-
1	12.107 0	35.22
2	9.054 0	51.55
3	5.640 0	69.82
5	2.804 0	85.00
7	1.526 0	91.83
14	0.571 0	96.94
15	UV 未检出 应为 < 0.500 0	> 97.32
降解动态方程(回归方程)		
$C=18.599\ 8e^{-0.379\ 7t}$		
相关系数		
$r=0.988\ 5$		
半衰期 $t_{1/2}(d)$		
1.83		

通过表 1 的数据可知，施药后 2 h 博落回杀菌剂在露地小白菜中的原始沉积量为 18.689 0 mg/kg，施药后 5 d 降解了 85.00%，施药后 14 d 则降解了 96.94%，且施药后间隔的天数与博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留量呈负指数函数关系。随着采样距喷洒药液间隔的时间越长，博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留量就越小。将试验测定结果进行统计分析处理，得出博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解曲线方程为： $C=18.599\ 8e^{-0.379\ 7t}$ ，降解符合公式 $C_t=C_0e^{-kt}$ ，其中 C_0 为农药的初始浓度， C_t 为 t d 时农药的残留量， t 为农药降解时间， k 为农药降解速率常数；相关系数 $r = 0.988\ 5$ ，其残留半衰期 $t_{1/2} = \ln 2/k = 1.83$ 天。

3.1.1.2 在土壤中的残留降解动态

博落回杀菌剂在土壤中的残留降解动态变化测定结果见表 2。

表 2 博落回杀菌剂在土壤中的残留降解动态变化测定结果

采样距施药天数(d)	残留量(mg/kg)	降解率(%)
1/12	19.600 0	-
1	18.497 0	5.63
2	17.615 0	10.13
3	17.297 0	11.75
5	16.488 0	15.88
7	15.851 0	19.13
14	10.582 0	46.01
21	8.211 0	58.11
27	5.952 0	69.63
30	2.036 0	89.61
31	0.596 0	96.96
32	UV 未检出 应为 < 0.500 0	> 97.45
降解动态方程(回归方程)		
$C=19.431\ 9e^{-0.082\ 8t}$		
相关系数		
$r=0.996\ 3$		
半衰期 $t_{1/2}(d)$		
8.37		

通过表 2 的数据可知，施药后 2 h 博落回杀菌剂在土壤中的原始沉积量为 19.600 0 mg/kg，施药后 7 d 只降解了 19.13%，施药后 31 d 则降解到了 96.96%，施药后间隔天数对其在土壤中残留量的影响与其在露地小白菜中的残留降解动态变化相类似，呈负指数函数关系。将试验测定结果进行统计分析处理，得出博落回杀菌剂在土壤中的残留降解曲线方程为： $C=19.431\ 9e^{-0.082\ 8t}$ ，降解符合公式 $C_t=C_0e^{-kt}$ ，其中 C_0 为农药的初始浓度， C_t 为 t 天时土壤中的农药残留量， t 为农药降解时间， k 为农药降解速率常数；相关系数

$r=0.996\ 3$,其残留半衰期 $t_{1/2}=\ln 2/k=8.37$ 天。

上述试验结果可知:博落回杀菌剂在露地小白菜和土壤中的残留降解动态均符合一级动力学反应模式,且结果都具有较高的相关性。博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解动态变化表现为前 5 d 降解较快,5 d 后降解缓慢,到 15 d 以后基本无残留;而其在土壤中的残留降解动态变化则

表现为前 7 d 降解缓慢,7 d 后降解速度则大大加快,到 32 d 以后才基本无残留。可见,博落回杀菌剂在土壤中的降解速度较其在露地小白菜中的降解速度慢,但它们都不会造成较长时间的残留。

3.1.2 影响博落回残留量的因素

博落回杀菌剂不同喷药浓度和次数在露地小白菜中的残留量变化测定结果见表 3。

表 3 不同喷药浓度和次数对露地小白菜中博落回杀菌剂残留量的影响

喷药浓度 (g/hm ²)	喷药次数	残留量(mg/kg)				
		3 d	5 d	7 d	14 d	15 d
750	2	7.692 0	5.364 0	2.546 0	0.596 0	UV 未检出 应为 <0.500 0
	3	8.035 0	6.614 0	2.693 0	0.596 0	UV 未检出 应为 <0.500 0
1 500	2	13.376 0	6.467 0	4.286 0	0.598 0	UV 未检出 应为 <0.500 0
	3	14.846 0	9.480 0	5.535 0	0.598 0	UV 未检出 应为 <0.500 0

由表 3 的数据可知:博落回杀菌剂在露地小白菜中的喷药浓度越大,残留量就越大;喷药次数越多,残留量也越大,其中喷药浓度是影响博落回杀菌剂在露地小白菜中残留量的主要因素。但无论喷施高浓度药液或低浓度药液,施药 3 次或 2 次,博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解动态变化都与施药 1 次的残留降解动态变化相似,也表现为降解先快后慢,在 15 d 以后基本无残留,且残留时间都较短,累积效果并不明显。为此,目前农业生产上防治病虫害,种植无公害蔬菜时,不仅要控制好喷药次数,而且更应该控制好喷药浓度,严格按照农药安全使用准则喷洒农药。

3.2 讨论

3.2.1 残留降解动态

本试验研究结果表明,博落回杀菌剂在露地小白菜和土壤中的残留降解动态均符合一级动力学反应模式,且结果都具有较高的相关性。博落回杀菌剂在露地小白菜中的残留降解动态变化表现为前 5 d 降解较快,5 d 后降解缓慢,到 15 d 以后基本无残留;而其在土壤中的残留降解动态变化则表现为前 7 d 降解缓慢,7 d 后降解速度则大大加快,到 32 d 以后才基本无残留。可见,博落回杀

菌剂在土壤中的降解速度较其在露地小白菜中的降解速度慢,但它们都不会造成较长时间的残留。

3.2.2 残留影响因素

本试验研究结果表明,博落回杀菌剂在露地小白菜中的喷药浓度越大,残留量就越大;喷药次数越多,残留量也越大。但是喷药浓度对残留量的影响大于喷药次数对残留量的影响,喷药浓度是影响博落回杀菌剂在露地小白菜中残留量的主要因素。这可能是因为两次施药的间隔期内博落回杀菌剂通过各种途径发生分解的缘故。因此,目前农业生产上防治病虫害,种植无公害蔬菜时,不仅要控制好喷药次数,而且更应该控制好喷药浓度,严格按照农药安全使用准则喷洒农药。

3.2.3 安全性评价

根据《农药环境安全评价准则》中的规定,将农药在农作物和土壤中的降解性划分为 5 个等级^[20],即:易降解农药 $t_{1/2}$ 小于 1 个月;较易降解农药 $t_{1/2}$ 为 1~3 个月;中等降解农药 $t_{1/2}$ 为 3~6 个月;较难降解农药 $t_{1/2}$ 为 6~12 个月;难降解农药 $t_{1/2}$ 大于 12 个月。此外,《农药环境安全评价准则》中还将农药在农作物和土壤中的残留性作了如表 4 所示的规定。

表 4 农药在农作物和土壤中的残留性评价

d

项目	长残留	较长残留	中残留	较短残留	短残留
$t_{1/2}$ (作物)	≥ 8	4~8	2~4	1~2	<1
$t_{1/2}$ (土壤)	≥ 80	80~40	40~20	20~10	<10

目前,我国对类似博落回杀菌剂这样的植物源农药的残留最大允许限量为 0.500 0 mg/kg,本试验结果表明:博落回杀菌剂在露地不结球白菜

和土壤中的农药残留半衰期分别为 1.83 d 和 8.37 d,均小于 1 个月,且其在露地小白菜和土壤中的最后残留量都已低于 0.500 0 mg/kg。因此,

由上表及研究结果可知:博落回杀菌剂属于易降解农药,其在露地小白菜中的残留属于较短残留,而在土壤中的残留则属于短残留。

与其他处理露地小白菜的农药相比^[23],施药 5 d 后博落回杀菌剂在露地小白菜中降解了 85.00%,15 d 以后已基本无残留。而翟学彦等用乐果处理露地小白菜,施药 6 d 后乐果降解了 82.01%;用久效磷处理露地小白菜,施药 6 d 后久效磷仅降解了 70.37%。

综合对博落回的其他研究和本试验研究结果表明,博落回杀菌剂明显优于一般的化学农药,具有对作物安全、速效性一般、残留期较短且易降解的特点,是一种优良的、可用于生产的生物农药。其在农业生产上使用,不但有助于提高食用蔬菜的安全性,而且不会造成土壤农药的累积,因此,适合在无公害农产品生产方面推广使用。

参考文献:

- [1] 操海群,岳永德,花日茂,等.植物源农药研究进展[J].安徽农业大学学报,2000,27(1):40-44.
- [2] 王万能.植物源农药的开发研究[J].重庆三峡学院学报,2005,3(21):81-82.
- [3] 于宏伟,刘会茹,常永芳,等.植物源农药的研究进展[J].安徽农业科学,2009,37(16):7550-7551,7573.
- [4] 彭海鹏.博落回的开发利用[J].中国野生植物资源,2003,22(3):58.
- [5] 耿继光.生物农药应用指南[M].合肥:安徽科学技术出版社,2004:43-45.
- [6] 赵东亮,郁建平,周晓秋,等.博落回生物碱的抑菌作用研究[J].食品科学,2005,26(1):45-47.
- [7] 沈寅初,张一宾.生物农药[M].北京:化学工业出版社,2005:28-30.
- [8] 魏艳敏.生物农药及其应用技术问答[M].北京:中国农业大学出版社,2007:2-3.
- [9] 曹艳萍,姚学慧.植物农药开发研究的意义和现状[J].榆林高等专科学校学报,2008,32(4):60-62.
- [10] 冯岗,张静,李修伟,等.小果博落回生物碱对几种农业害虫的生物活性[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2008,34(2):187-192.
- [11] 张国洲,尤民生.博落回杀虫作用的研究[J].安徽农业科学,2008,36(17):7312-7313,7393.
- [12] 郁建平.植物源农药博落回杀虫杀菌剂研究及产业化技术[J].中药材,2009,21(8):61-62.
- [13] 武美兰,张德志,徐庆军,等.博落回研究进展[J].亚太传统医药,2009,5(7):144-145.
- [14] 张国洲,尤民生.博落回提取物对菜粉蝶幼虫的拒食活性[J].安徽农业科学,2009,37(25):11904-11905.
- [15] 刘浩,谈满良,周立刚,等.博落回、虎杖和黄芩提取物对植物病原菌的抑制作用[J].天然产物研究与开发,2009(21):400-403,419.
- [16] Ferrer C, Gomez MJ, Garcia-Reyes JF, et al. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1069(3): 183-194.
- [17] 王惠,吴文君.农药分析与残留分析[M].北京:化学工业出版社,2007:112-140.
- [18] 李彩卫.蔬菜、水果中毒虫畏等 37 种农药多残留的检测方法研究[D].沈阳农业大学,2007.
- [19] 毛佳.五种农药在设施和露地小白菜中的残留降解动态研究[D].海南大学,2008.
- [20] 郁建平,郁建生.博落回总生物碱分离纯化工艺研究[J].中药材,2007,30(8):1008-1012.
- [21] 范家佑,郁建平,胡美忠,等.博落回生物碱酸水提取工艺及优化[J].安徽农业科学,2010,38(19):10216-10218.
- [22] 柳琪,腾藏.农药使用技术与残留危害风险评估[M].北京:化学工业出版社,2009:3-5.
- [23] 翟学彦,汪东风,王毅刚,等.复合海藻肥对露地小白菜与菠菜产量及农药残留的影响[J].山东农业科学,2007(3):83-84.