

牛艳,赵子丹,姜瑞,等. 氨基吡啶酸在油菜和土壤中的消解动态[J]. 江苏农业科学,2013,41(10):306-308.

# 氨基吡啶酸在油菜和土壤中的消解动态

牛艳<sup>1</sup>, 赵子丹<sup>1</sup>, 姜瑞<sup>1</sup>, 吴燕<sup>1</sup>, 董丽华<sup>2</sup>

(1. 宁夏农林科学院, 宁夏银川 750002; 2. 宁夏回族自治区科学技术发展战略和信息研究所, 宁夏银川 750001)

**摘要:**利用气相色谱法,建立氨基吡啶酸在油菜和土壤中的残留气相分析方法,使氨基吡啶酸在油菜和土壤中的检出限为 4.3 μg/kg,平均回收率为 87.8%~108.4%,相对标准偏差为 2.1%~7.8%;对氨基吡啶酸在油菜和土壤中的残留消解进行动态研究,结果表明,氨基吡啶酸的残留量随时间延长而降低,消解动态曲线符合一级动力学方程,在油菜和土壤中的半衰期为 3.1~4.3 d,氨基吡啶酸属于易降解性农药化合物。

**关键词:**消解动态;氨基吡啶酸;油菜;土壤

**中图分类号:** TQ450.2<sup>+</sup>63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)10-0306-03

氨基吡啶酸(Picloram)系吡啶类除草剂,主要作用于核酸代谢,使叶绿体结构及其他细胞器发育畸形,干扰蛋白质合成,作用于分生组织活动,抑制植物线粒体呼吸作用,导致植物体木质部导管堵塞,叶变棕色、枯萎、坏死、脱落,木质部导管受堵变色,最后导致植物死亡。氨基吡啶酸可以防除油菜、玉米、草坪等田间 1 年生阔叶杂草和深根多年生阔叶杂草如菊科和豆科杂草<sup>[1-5]</sup>。

国内外对氨基吡啶酸的分析方法已进行了研究<sup>[6-7]</sup>,但对其在油菜及土壤中的气相色谱方法及消解动态研究还未见

报道。为明确氨基吡啶酸在我国北方油菜及土壤中的残留动态和最终残留量,进而制订合理的使用准则,笔者于 2012 年在宁夏、新疆二地对氨基吡啶酸在油菜及土壤中消解动态进行了研究,以期科学评价该农药在油菜上应用的残留风险及制定最大残留限量标准提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试作物为油菜。宁夏银川试验点:试验时间为 2012 年 5 月 29 日,试验地点为宁夏银川市贺兰县洪广镇金鑫村,土壤类型为淡灰钙土,pH 值为 7.96,有机质含量为 0.9%。新疆乌鲁木齐试验点:试验时间为 2012 年 7 月 15 日,试验地点为新疆乌鲁木齐县安宁渠镇北大路村,土壤类型为黏土,pH 值为 7.2,有机质含量为 1.1%。

试剂主要有:乙酸乙酯(分析纯);石油醚(分析纯);浓硫

收稿日期:2013-03-06

基金项目:农业部农药残留课题(编号:2010H155)。

作者简介:牛艳(1980—),女,宁夏吴忠人,硕士,助理研究员,主要从事农产品质量监测。E-mail:niuyan98@sina.com。

通信作者:董丽华,硕士,助理研究员,主要从事科技咨询评估及科技统计分析。E-mail:dlh\_1@163.com。

[3] Kobayashi K, Tsunekawa Y. Behavior of pyrifthalid in soil and its phytotoxic activity on *Echinochloa oryzoides* seedlings emerging from various soil depths[J]. Weed Biology and Management, 2010, 10: 249-255.

[4] Jiang L, Wang H, Wang M, et al. Synthesis and biological activity of 4-(4,6-disubstituted-pyrimidin-2-yloxy) phenoxy acetates[J]. Molecules, 2010, 15(2): 1074-1081.

[5] Schwack W, Andlauer W, Armbruster W. Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment; model reactions in the 12-hydroxystearate[J]. Pesticide Science, 1994, 40: 279-284.

[6] 郑丽英, 杨仁斌. 双草醚在不同 pH 值溶液中及三种水体中的光解[J]. 广州化工, 2009, 37(9): 149-151.

[7] 朴秀英, 姜辉, 陶传江, 等. 单噻磷酯水解及在水中的光解研究[J]. 农药学报, 2012, 14(3): 315-320.

[8] 邓大鹏, 岳永德, 汤锋, 等. 乙烯菌核利在有机溶剂中的光化学降解[J]. 安徽农业大学学报, 2003, 30(4): 358-362.

[9] 欧晓明, 任竞, 雷满香, 等. 新农药硫脲酯在有机溶剂中的光解[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1378-1384.

[10] Nag S K, Dureja P. Photodegradation of azole fungicide triadimefon[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 294-298.

[11] 徐宝才, 岳永德, 胡颖惠, 等. 多菌灵的光化学降解研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 616.

[12] 于淑琴, 张祖满, 岳永德, 等. 噁草酮在液相中的光化学降解研究[J]. 农药学报, 2002, 4(2): 71-74.

[13] 贾娜, 施海燕, 王鸣华. 2,4-D 丁酯的水解与光解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(6): 1082-1086.

[14] Schwack W, Walker F, Bourgeois B. Fungicides and photochemistry: photodegradation of the dicarboximide fungicide vinclozolin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(12): 3088-3092.

[15] Mushtaq M, Chukwudebe A C, Rzesinski C W, et al. Photodegradation of emamectin benzoate in aqueous solutions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 1181-1191.

[16] 彭娟莹, 杨仁斌. 敌草快在水溶液中的光解动力学研究[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(2): 45-47.

[17] 李丽春, 侯志广, 万丽, 等. 乙氧氟草醚光解动力学研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(18): 268-272.

[18] 张卫, 林匡飞, 虞云龙, 等. 农药阿维菌素在水中的光解动态及机理[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1679-1682.

[19] 付启明, 欧晓明, 刘红玉, 等. 新农药氯虫酰胺在醇液中的光解[J]. 生态环境学报, 2010, 19(3): 532-536.

酸(优级纯);甲醇(色谱纯);无水硫酸钠(分析纯);正己烷(色谱纯);氨氯吡啶酸标准品(纯度为 99%,上海市农药研究所);去离子水;精密 pH 试纸。

仪器设备主要有:Agilent 6890N 气相色谱仪(配 ECD 检测器);电子天平(精度 0.01 g);组织捣碎机(吉列布朗 K600);匀浆机(德国 T18basic 型);漩涡混匀器(德国 MS3 digital);旋转蒸发器(瑞士步琪 R-15);离心机(Heal Force, Neofuge 18R);电热鼓风干燥箱(DHG-9240A 型,上海一恒科学仪器有限公司)。

## 1.2 田间试验处理

选择未施用过氨氯吡啶酸农药的田块作为油菜种植地,每小区面积 10 m<sup>2</sup>,重复 3 次,试验共 30 m<sup>2</sup>,同时设置空白对照区。在油菜 3~5 叶期大时,用 30% 氨氯吡啶酸水剂 1 050 mL/hm<sup>2</sup>,兑水 675 kg 稀释,对油菜喷雾施药 1 次,叶片有药液开始滴落为止,于施药后 1 h、1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、21 d、30 d、45 d,采用随机法采样,每点采集生长正常的油菜植株 2~4 株,每次每小区采 10 个以上采样点,每次采集植株样本不少于 1 kg,用食品塑料袋运回实验室。

土壤动态试验设 1 个处理,重复 3 次,每小区面积 10 m<sup>2</sup>,共 30 m<sup>2</sup>,用 30% 氨氯吡啶酸水剂兑水稀释喷雾,使之达到 15 mL/30 m<sup>2</sup>,药后 1 h、1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、21 d、30 d、45 d,分别 5 点采集 0~10 cm 土层的混合土壤样品不少于 1 kg,用食品塑料袋运回实验室。

## 1.3 样品前处理

将从试验小区取回的土壤样品和油菜植株进行前处理。土壤样品去掉沙石和植物残体等非土壤组分,混匀,过 20 目筛,用四分法取样约 300 g,油菜植株将其切碎匀浆,同样取约 300 g,立即测定土样和油菜植株中氨氯吡啶酸的残留量。如不能及时分析测试,则将样品贮存于 -20 ℃ 冰柜中待测。

## 1.4 样品提取与净化

油菜:称取油菜样品 10.00 g 于 50 mL 离心管,加入 1 mol/L 硫酸 5.00 mL、1:1 乙酸乙酯-石油醚 40 mL,在匀浆机中高速匀浆 2 min,盖上盖子,振摇约 2 min,放入离心机,4 000 r/min 离心 5 min,吸取上清液 10.00 mL 于加盖顶空瓶中,氮气吹干,再加 1.00 mL 甲醇、1.00 mL 浓硫酸,加盖密封,于 50 ℃ 烘箱中甲基化 30 min,取出待冷却后,加 5.00 mL 蒸馏水振摇 30 s,加 10.00 mL 正己烷振摇 1 min,正己烷层经无水硫酸钠脱水后,待气相色谱法检测。

土壤:称取土壤样品 5.00 g 于 50 mL 离心管,加入 1 mol/L 硫酸溶液 10.0 mL 浸泡 5 min,加入 1:1 乙酸乙酯-石油醚 20.0 mL,在漩涡混合器上涡旋 2 min,放入离心机,4 000 r/min 离心 5 min,吸取上清液 10.00 mL 于加盖顶空瓶中,氮气吹干,加 1.00 mL 甲醇、1.00 mL 浓硫酸,加盖密封,于 50 ℃ 烘箱中甲基化 30 min,取出待冷却后,加 5.00 mL 蒸馏水振摇 30 s,加 10.00 mL 正己烷振摇 1 min,正己烷层经无水硫酸钠脱水后,待气相色谱法检测。

## 1.5 色谱条件

采用 DB-608 色谱柱(0.32 mm×30 m,0.5 μm;Agilent 公司);衬管(5183-4711);进样口温度 290 ℃;检测器温度 300 ℃;柱温:初始温度 60 ℃,以 25 ℃/min 速率升到 220 ℃,保留 0.5 min,再以 10 ℃/min 的速率升到 275 ℃,保持

10 min;载气:氮气 40 mL/min,压力 13.47 psi,不分流进样。

按照以上色谱条件,对标准工作液和样品等体积进样,测定结果用面积外标法定量。氨氯吡啶酸标准色谱图见图 1。

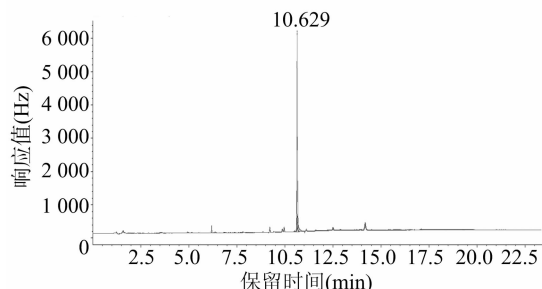


图1 氨氯吡啶酸标准系列色谱图(0.02~1.0 mg/L)

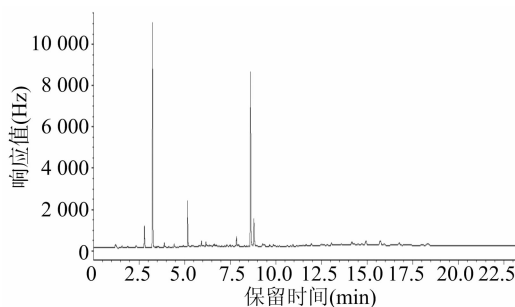
## 2 结果与分析

### 2.1 标准工作曲线

称取氨氯吡啶酸标样 0.025 1 g 于 50 mL 的容量瓶中,用甲醇定容,得 500 mg/L 的标准溶液,吸取 1 mL 该溶液于顶空瓶中,加 1 mL 浓硫酸,盖紧瓶塞,在 50 ℃ 烘箱中反应 30 min,冷却后加 10 mL 蒸馏水,振荡 30 s,再用 5 mL 正己烷萃取 1 min,弃去水相,取正己烷相,即为 100 mg/L 氨氯吡啶酸标准溶液母液。将母液用正己烷稀释成 0.02、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L 的溶液,用气相色谱进行测定,结果表明,氨氯吡啶酸溶液质量浓度与相对应的色谱峰面积呈现良好的线性关系,回归曲线为: $y = 16\,825x + 48.9$ ,  $r^2 = 0.999\,9$  ( $n = 5$ )。

### 2.2 回收率和精确度

向空白的油菜及土壤试样中添加氨氯吡啶酸农药标准液,添加质量浓度为 0.02、0.2、1.0 mg/L 共 3 个水平,静置 30 min 后进行测定,同时测定油菜、土壤空白试样,每个添加质量浓度水平做 5 个重复,测得色谱图见图 2、图 3。由表 1 可见,氨氯吡啶酸添加回收率为 87.8%~108.4%,相对标准



a. 植株空白色谱图

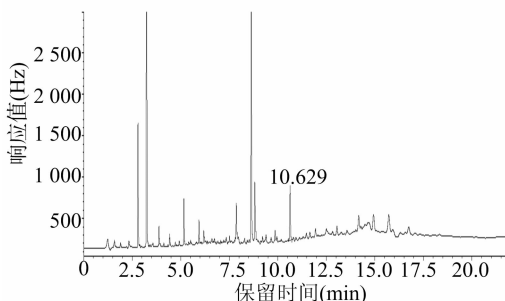


图2 油菜样品中氨氯吡啶酸残留量测定色谱图

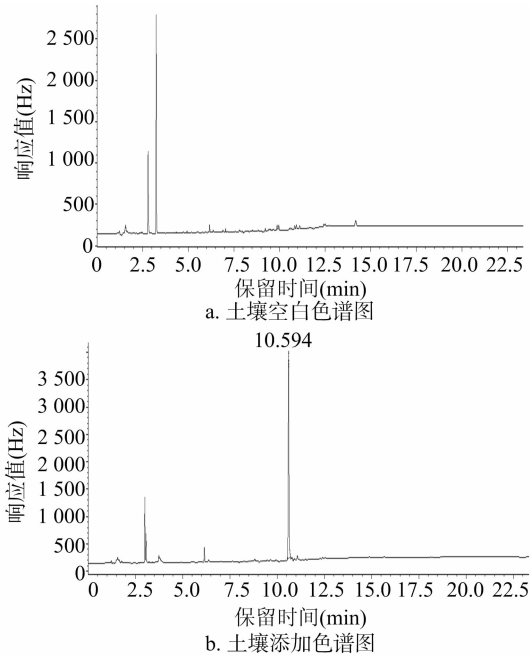


图3 土壤样品中氨氯吡啶酸残留量测定色谱图

偏差为 2.1% ~ 7.8%, 回收率、精密度符合检测要求。

2.3 氨氯吡啶酸消解动态

试验结果表明, 宁夏试验点油菜中氨氯吡啶酸原始沉积

量为 0.538 mg/kg,  $C = 3.534e^{-0.822 2t}$ ,  $r = -0.8806$ , 半衰期为 3.1 d; 新疆试验点油菜中氨氯吡啶酸原始沉积量为 0.464 mg/kg,  $C = 2.431 7e^{-0.676 4t}$ ,  $r = -0.762 4$ , 半衰期为 3.5 d。宁夏试验点土壤中氨氯吡啶酸原始沉积量为 0.341 mg/kg,  $C = 0.739 3e^{-0.344 4t}$ ,  $r = -0.882 9$ , 半衰期为 4.3 d; 新疆试验点氨氯吡啶酸原始沉积量为 0.293 mg/kg,  $C = 3.353e^{-0.827 1t}$ ,  $r = -0.8110$ , 半衰期为 3.8 d。

由图 4 可见, 氨氯吡啶酸在油菜和土壤中的残留量随时间延长而逐渐降低, 药后残留消解速率较快, 且消解趋势相近。施药后间隔时间与油菜和土壤中的残留量呈指数关系, 消解动态曲线符合一级动力学方程  $C_t = C_0 e^{-kt}$ , 半衰期为 3.1 ~ 4.3 d。

3 小结与讨论

色谱法测定氨氯吡啶酸在油菜和土壤中 3 个添加质量浓度水平的回收率为 87.8% ~ 108.4%, 相对标准偏差为 2.1% ~ 7.8%, 检出限为 4.3 μg/kg, 有较好的精密度和准确性, 符合农残分析的要求<sup>[8-9]</sup>, 具有可行性。

消解动态研究表明, 氨氯吡啶酸在油菜和土壤中的残留量随时间延长而逐渐降低, 消解动态曲线符合一级动力学方程。氨氯吡啶酸在油菜和土壤中半衰期分别为 3.1 ~ 3.5 d 和 3.8 ~ 4.3 d。氨氯吡啶酸属于易降解性农药化合物。氨氯吡啶酸在油菜中的降解速率比在土壤中的降解速率相对快。

表 1 油菜和土壤中氨氯吡啶酸农药添加回收率、精密度

试验材料	添加 0.02 mg/L			添加 0.2 mg/L			添加 1.0 mg/L		
	回收率 (%)	平均值 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	平均值 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
土壤	87	95.2	6.5	114	108.4	7.8	110	107	2.1
	91			108			104		
	102			112			108		
	100			94			107		
	96			114			106		
油菜	101.5	103	2.2	95.4	103.1	4.4	95.2	87.8	7.0
	101.5			104			91.2		
	101			103			81.1		
	105.5			106			81.8		
	105.5			107			89.6		

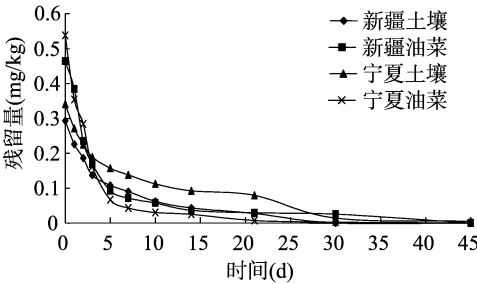


图4 氨氯吡啶酸在油菜和土壤中的消解动态曲线

参考文献:

[1]江镇海. 吡啶及其衍生物在农药中的作用[J]. 农药及市场信息, 2010(5): 25.  
[2]高 宁, 王元元, 肖亚平. 吡啶酸类化合物的合成研究[J]. 化学

研究, 2011, 22(3): 40-43.  
[3]杨卫东, 曲俊山, 尹国龙, 等. 24% 氨氯吡啶酸水剂防治林地阔叶杂草试验[J]. 森林工程, 2006, 22(3): 8-11.  
[4]李华英, 陈 强, 牙韩昂. 24% 氨氯吡啶酸水剂对非耕地紫茎泽兰防除效果评价[J]. 广西植保, 2008, 21(1): 9-11.  
[5]刘勇良, 尹明明, 曹勘程, 等. 10% 氨氯吡啶酸静电喷雾液剂防除紫茎泽兰室内药效试验[J]. 农药, 2011(10): 767-768, 776.  
[6]刘勇良, 尹明明, 陈福良. 10% 氨氯吡啶酸静电喷雾液剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2010(4): 266-267.  
[7]刘奎涛, 邢 平, 汤飞荣. 28.6% 氨氯·二氯水剂液相色谱分析[J]. 世界农药, 2012(5): 40-42.  
[8]李本昌. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 1995: 28-31.  
[9]樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 18-20.