

金党琴. 银杏酚酸在土壤中的残留动态 [J]. 江苏农业科学, 2015, 43(8): 374–375.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.08.121

# 银杏酚酸在土壤中的残留动态

金党琴

(扬州工业职业技术学院, 江苏扬州 225127)

**摘要:**采用高效液相色谱法测定银杏酚酸在土壤中的残留动态,研究晴天、人工模拟降雨 2 种情况下银杏酚酸在土壤中的残留量,分析了银杏酚酸在土壤中的残留动态。结果表明,银杏酚酸在施入土壤后可迅速降解,施药 5 d 后基本降解完毕。晴天和人工模拟降雨条件下在土壤中的降解半衰期分别为 0.42、0.37 d。按施药剂量 2 000 g/hm<sup>2</sup> 施药 4、5 次,银杏酚酸在晴天和人工模拟降雨条件下 5 d 后的残留量分别为 0.21~0.23 mg/kg 和未检出,7 d 后的残留量都为未检出;按施药剂量 4 000 g/hm<sup>2</sup> 施药 4、5 次,银杏酚酸在晴天和人工模拟降雨条件下 5 d 后残留量分别为 0.09~0.11 mg/kg 和未检出至 0.06 mg/kg,7 d 后的残留量都为未检出。人工模拟降雨条件下银杏酚酸在土壤中降解更快一些。

**关键词:**高效液相色谱法;银杏酚酸;土壤

**中图分类号:** X592

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1002-1302(2015)08-0374-02

银杏酚酸(ginkgolic acids,简称 GA)存在于银杏外种皮、果肉、叶中。银杏外种皮中银杏酚酸含量最高。银杏酚酸属漆树酸类化合物,具有杀虫抑菌作用。银杏酚酸是 6-烷基或 6-烯基水杨酸的衍生物,含有 5 种银杏酸(C13:0、C15:0、C15:1、C17:1、C17:2),这类化合物对很多酶及微生物有抑制作用<sup>[1-5]</sup>,外种皮作为植物源农药开发应用前景较好。大量使用农药必然会对土壤生物化学过程产生一定影响,这将给环境尤其是土壤带来污染,农药活性成分在自然界中的残留动态是研究农药对农产品和环境影响的重要依据。本研究探讨不同浓度银杏酚酸水剂在土壤中的残留动态,旨在为安全合理使用评估药剂提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Thar CO<sub>2</sub> 超临界萃取仪,UltiMate 3000 型高效液相色谱仪,Dionex C<sub>18</sub> 250 mm×4.6 mm 色谱柱,D2025W 搅拌器,320-S 型精密酸度计,AB204-S 型电子天平。其他均为常规仪器。银杏外种皮购自江苏省泰兴市。银杏酚酸标准品为上海顺勃生物工程有限公司产品(纯度≥98.5%)。试剂甲醇为色谱纯,石油醚、乙醇、氯化钠等均为分析纯。

### 1.2 方法

**1.2.1 消解动态试验** 精确称取经清洗去杂及粉碎干燥的银杏外种皮,置于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置中,在设定的萃取条件下进行萃取(萃取压力 250 bar,萃取温度 40 ℃,萃取时间 5 h,CO<sub>2</sub> 流量 20 g/min,夹带剂为乙醇),降压进入分离器中,

将银杏酚酸分离出来。萃取物经 UltiMate 3000 型高效液相色谱仪检测,萃取物中银杏酚酸总含量为 91.3%,得率为 4.27%。供试土壤采自扬州市农户田块。将取自 0~10 cm 土层的土壤捣碎、过筛,自然风干后备用。风干后用无底瓷罐盛装土壤,将瓷罐埋入土中,罐口高于地面 5 cm,整个试验过程中确保土壤保持一定水分,设 3 次重复,采用银杏酚酸水剂 2 000 g/hm<sup>2</sup> 对土壤进行施药,以不施药作为空白对照,分别在施药后 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 d 进行采样,每罐 3 个点的样品混合。采用四分法对土壤样品进行缩分,缩分后不少于 1 kg,过 200 目筛,将不能及时分析测试的样品置于 -20 ℃冰柜中保存备用。人工模拟降雨的土壤第 1 次施药后,每天每罐土壤喷洒 100 mL 水作为人工降雨,取样测量方法同上。

**1.2.2 最终残留试验** 对设施栽培白菜进行药剂处理,设 3 次重复,以银杏酚酸水剂 2 000 g/hm<sup>2</sup> 及 4 000 g/hm<sup>2</sup> 剂量 4、5 次喷雾施药,共 3 个处理(包括空白对照),9 个小区,每处理重复 3 次,每小区面积 10 m<sup>2</sup>,对白菜施药,施药间隔期为 3 d,分别距末次施药 1、3、5、7 d 随机采集土壤样品,缩分后不少于 1 kg,将不能及时分析测试的样品置于 -20 ℃冰柜中保存备用。人工模拟降雨的土壤最后 1 次施药后,用瓷罐盛装,每天每罐喷洒 100 mL 水作为人工降雨,取样测量方法同上。

### 1.3 样品前处理

准确称取 30.0 g 土壤试样,加入 60 mL 甲醇,超声处理 15 min,真空抽滤(加 8 g NaCl),滤渣用 10 mL 甲醇分 2 次洗涤,将滤液转入分液漏斗中,分 4 次加入 100 mL 石油醚,每次 25 mL,剧烈摇晃 3 min,静置 10 min,用旋转蒸发仪浓缩至少量(约 5 mL),用甲醇溶解定容,待测。

### 1.4 液相色谱测定条件<sup>[6]</sup>

色谱柱:Dionex C<sub>18</sub> 250 mm×4.6 mm 色谱柱;流动相为甲醇-水溶液(85:15);检测波长:310 nm;流量:1.0 mL/min;进样量:5 μL;柱温:25 ℃;保留时间为 11.9~25.7 min,进样量:20 μL。

收稿日期:2014-09-05

基金项目:江苏省扬州市科技攻关项目(编号:YZ2011079);江苏省高校“青蓝工程”(编号:苏教师[2014]23号);江苏省高等职业院校教师国内高级访问学者计划(编号:2014FX085)。

作者简介:金党琴(1979—),女,江苏兴化人,博士研究生,副教授,主要从事农药研究。E-mail:jindangqin@163.com。

2 结果与分析

2.1 检测方法的线性范围和回收率

2.1.1 检测方法的线性范围 采用外标法定量,以甲醇为溶剂,配制成质量体积比为 0.25、0.50、1.0、2.0、4.0 μg/mL 的银杏酚酸标准溶液,以银杏酚酸质量浓度为横坐标,以相应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。银杏酚酸标准曲线的线性回归方程为  $y = 3.517x - 1.426$ ,相关系数为 0.999 93。

2.1.2 回收率与检出限 在土壤空白样品中分别添加银杏酚酸标样 0.10、0.60、1.20 mg/kg,每个浓度进行 5 次回收试验。结果表明,银杏酚酸在土壤中的平均回收率为 92.51%~97.45%,变异系数为 1.63%~3.59%。土壤中银杏酚酸最低检出限为 0.01 mg/kg。此方法灵敏度、准确度、精密度均符合农药残留分析要求。

2.2 残留动态

由表 1 可知,晴天条件下施药后银杏酚酸在土壤中的原始积累量是 21.03 mg/kg,2 d 后降解率达 80% 以上,随后降解变得相对缓慢。3 d 后土壤中银杏酚酸残留量为 0.18 mg/kg。人工模拟降雨条件下,银杏酚酸在土壤中降解得更快,1 d 后降解率达 70% 以上,5 d 后未检出。这可能是由于随着土壤含水量的增加,银杏酚酸向土壤下渗滤。同时,土壤中含水量的增加会使土壤中的微生物生长速度加快,从而加快了农药的微生物降解。由表 2 可知,施药后间隔时间与土壤中的银杏酚酸残留量呈指数关系,残留动态曲线符合方程  $C_t = C_0 e^{-kt}$ 。式中  $C_t$  为施药后间隔  $t$  d 土壤中农药残留

量; $C_0$  为施药后原始沉积量; $t$  为施药后天数, $k$  为消解速率常数。晴天及人工模拟降雨条件下土壤中银杏酚酸的半衰期分别为 0.42、0.37 d。

2.3 银杏酚酸在土壤中的残留

从表 3 可以看出,按施药剂量 2 000 g/hm<sup>2</sup> 施药 4、5 次,银杏酚酸在晴天和人工模拟降雨条件下 5 d 后的残留量分别为 0.21~0.23 mg/kg 和未检出,7 d 后的残留量都为未检出;按施药剂量 4 000 g/hm<sup>2</sup> 施药 4、5 次,银杏酚酸在晴天和人工模拟降雨条件下 5 d 后残留量分别为 0.09~0.11 mg/kg 和未检出至 0.06 mg/kg,7 d 后的残留量都为未检出。

表 1 银杏酚酸在土壤中的残留量

施药后时间 (d)	晴天条件下		人工模拟降雨条件下	
	土壤中银杏酚酸 含量(mg/kg)	消解率 (%)	土壤中银杏酚酸 含量(mg/kg)	消解率 (%)
0	21.03		21.03	
0.5	10.06	52.16	8.06	61.67
1.0	7.52	64.24	4.52	78.51
2.0	2.57	87.78	1.87	91.11
3.0	0.18	99.14	0.13	99.38
5.0	0.11	99.48	ND	100.00

注:ND 表示未检出。下表同。

表 2 银杏酚酸在土壤中消解动态的回归方程

条件	回归方程	相关系数	半衰期 (d)
晴天	$C_t = 16.970e^{-1.138x}$	0.960 5	0.42
人工模拟降雨	$C_t = 19.187e^{-1.5865x}$	0.981 3	0.37

表 3 银杏酚酸在土壤中的最终残留量

条件	施药剂量 (g/hm <sup>2</sup> )	最终残留量(mg/kg)							
		施药 4 次				施药 5 次			
		1 d	3 d	5 d	7 d	1 d	3 d	5 d	7 d
晴天	2 000	2.03	0.28	0.21	ND	2.17	0.21	0.23	ND
	4 000	2.57	0.19	0.11	ND	2.33	0.29	0.09	ND
人工模拟降雨	2 000	1.46	ND	ND	ND	0.91	0.10	ND	ND
	4 000	1.37	0.06	0.06	ND	0.87	0.05	ND	ND

3 结论

银杏外种皮中的银杏酚酸是杀虫、驱虫的活性物质,银杏酚酸防治蚜虫、菜粉蝶、蓟马、甜菜夜蛾效果良好<sup>[7-8]</sup>。本研究表明,晴天和雨天条件下使用银杏酚酸水剂,按照使用剂量 2 000 g/hm<sup>2</sup>,银杏酚酸在土壤中的半衰期分别为 0.42、0.37 d,3 d 消解率可达 90% 以上,说明银杏酚酸属于易降解农药。按施药剂量 2 000 g/hm<sup>2</sup> 施药 4、5 次,银杏酚酸在晴天和人工模拟降雨条件下 5 d 后的残留量分别为 0.21~0.23 mg/kg 和未检出,7 d 后的残留量都为未检出;按施药剂量 4 000 g/hm<sup>2</sup> 施药 4、5 次,银杏酚酸在晴天和人工模拟降雨条件下 5 d 后残留量分别为 0.09~0.11 mg/kg 和未检出至 0.06 mg/kg,7 d 后的残留量都为未检出。人工模拟降雨条件下银杏酚酸在土壤中降解更快一些,这可能是由于随着土壤含水量的增加,银杏酚酸向土壤下渗滤。另外,土壤中含水量增加会使土壤中微生物生长速度加快,从而加快农药的微生物降解。土壤的物理性质、有机质含量等也影响银杏酚酸在土壤中的降解。

参考文献:

[1] 杨小明,陈 钧,钱之玉. 烷基酚酸的生物活性研究进展[J]. 中草药,2003,34(5):483-484.

[2] 方 静,谭卫红. 来自银杏提取物的抗肿瘤化合物的研究进展[J]. 生物质化学工程,2008,42(5):56-60.

[3] 李中新,孙绪良. 银杏酚酸及其防治农业害虫研究进展[J]. 山东农业大学学报:自然科学版,2007,38(4):654-656.

[4] 庄江兴,邱 凌,钟 雪,等. 银杏酸 GA<sub>1</sub> 对酪氨酸酶和黑色素瘤细胞的作用[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2009,48(1):103-106.

[5] 姜晓明,赵献军. 银杏外种皮提取物对霉菌的抑制作用[J]. 西北农业学报,2007,16(6):30-33.

[6] 金党琴. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取-高效液相色谱法测定银杏外种皮中银杏酚酸[J]. 分析试验室,2013,32(6):97-100.

[7] 石启田. 银杏酚酸类物质防治农业害虫的研究[J]. 林产化学与工业,2004,24(2):83-86.

[8] 金党琴. 银杏酚酸对甜菜夜蛾的生物活性及控制作用[J]. 河南农业科学,2013,42(9):79-82.