

◆ 残留与环境 ◆

# 薄层层析法研究溴嘧氯草醚(SIOC0426)的土壤移动特性

徐玲英<sup>1</sup>, 何红梅<sup>1\*</sup>, 张昌朋<sup>1</sup>, 王祥云<sup>1</sup>, 李艳杰<sup>1</sup>, 赵学平<sup>1</sup>, 唐庆红<sup>2</sup>

(1. 省部共建农产品质量安全危害因子与风险防控国家重点实验室(筹) 农业农村部农药残留检测重点实验室 浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所 杭州 310021 2. 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

**摘要:**应用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定土壤中溴嘧氯草醚残留量,采用薄层层析法首次研究了溴嘧氯草醚在重壤土、中壤土和砂壤土中移动特性,为该药的环境风险提供数据支持。结果表明,溴嘧氯草醚在重壤土、中壤土和砂壤土中移动值( $R_f$ )均为0.083,在3类土壤中溴嘧氯草醚属于不移动农药。在正常条件下,溴嘧氯草醚通过移动作用进入地下水而造成地下水污染的风险较小。

**关键词:**溴嘧氯草醚;土壤移动;薄层层析法

中图分类号:S 481.8 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.03.007

## Study on Soil Movement Characteristics of SIOC0426 by Thin Layer Chromatography

XU Lingying<sup>1</sup>, HE Hongmei<sup>1\*</sup>, ZHANG Changpeng<sup>1</sup>, WANG Xiangyun<sup>1</sup>, LI Yanjie<sup>1</sup>, ZHAO Xueping<sup>1</sup>, TANG Qinghong<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Managing Biotic and Chemical Threats to the Quality and Safety of Agro-products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Laboratory for Pesticide Residue Detection; Institute of Agro-product Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** The soil movement characteristics of SIOC0426 by thin layer chromatography were first investigated, including heavy loam soil, medium loam soil and sandy loam soil, which can provide data on the environmental risks of the pesticide. The residue of SIOC0426 in soil samples was analysed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that the movement values ( $R_f$ ) of SIOC0426 in heavy loam soil, medium loam soil and sandy loam soil were all 0.083. According to the results, the SIOC0426 belongs to a kind of immobile pesticide. Under normal conditions, the risk of groundwater contamination by SIOC0426 leaching into groundwater is small.

**Key words:** SIOC0426; soil movement; thin layer chromatography

中国科学院上海有机化学研究所和浙江省化工研究院有限公司共同开发具有我国自主知识产权和高效除草活性的2-嘧啶氧基-N-芳基苯胺类衍生物农药先导化合物<sup>[1]</sup>。该先导化合物已获得中国、美国、韩国等多国发明专利<sup>[2]</sup>。研究者对该先导化合物优化时发现了溴嘧氯草醚(SIOC0426)除草剂,它

是被发现的第一个杀草谱广、除草活性高、对棉田和棉花主要杂草有良好选择性的棉田除草剂候选品种<sup>[2-3]</sup>。

化合物的土壤移动特性可以用来评价药物通过移动作用渗透到地下水的的能力,从而评估污染地下水的风险。目前,主要采用薄层层析法和土柱淋

收稿日期:2020-11-05

基金项目:浙江省分析测试科技计划项目(2018C37013)

作者简介:徐玲英(1984—),女,广西桂林人,本科,助理工程师,主要从事农药残留和环境行为方面的研究。E-mail: 82697357@qq.com

通信作者:何红梅(1979—),女,湖南衡阳人,硕士,副研究员,主要从事农药残留和环境行为方面的研究。E-mail: hehongmei53@163.com

溶法研究药物在土壤中的迁移特性<sup>[4-17]</sup>。黄家章等<sup>[5]</sup>采用柱淋溶法研究了氟虫腈在水稻土和红壤中的淋溶特性;孔德洋等<sup>[6]</sup>采用土柱淋溶法研究了2,4-滴酸、丁噻隆、毒草胺、炔草酸、氟环唑、甲基磺草酮和烯啶虫胺7种农药在江西红壤、太湖水稻土及东北黑土淋溶特性;许秀莹等<sup>[7]</sup>采用柱淋溶法研究了氟啶胺淋溶特性;田丽娟等<sup>[8]</sup>研究了氟磺草胺土柱淋溶特性及其影响因素;张鹏等<sup>[9]</sup>采用薄层层析法和柱淋溶法研究了噻虫嗪的淋溶特性,结果表明2种试验方法得到的噻虫嗪的淋溶特性结果是一致的;朱峰等<sup>[10]</sup>采用薄层层析法和柱淋溶法研究了苯菌酮在3种典型土壤中的淋溶行为,结果表明2种试验方法得到的苯菌酮的淋溶特性结果是相同的;杨昱等<sup>[11]</sup>采用薄层层析法和柱淋溶法研究了苯噻菌酯在土壤中的迁移特性,结果表明2种试验方法得到的苯菌酮的淋溶特性结果是相符的;马雲峰等<sup>[12]</sup>采用柱淋溶法进行了双氟磺草胺在不同类型土壤中淋溶特性研究;李璇等<sup>[13]</sup>采用薄层层析法研究了氨唑草酮的土壤淋溶特性;谢慧等<sup>[14]</sup>采用柱淋溶法进行了吡虫啉在3种典型土壤中的淋溶研究;张月等<sup>[15]</sup>采用柱淋溶法研究了双唑草腈在7种土壤中的淋溶特性;何健等<sup>[16]</sup>采用柱淋溶法研究了环丙酰草胺在土壤中的迁移特性。

已有文献报道溴嘧氯草醚具有低毒和无致突变特性<sup>[3]</sup>,也有环境样品中溴嘧氯草醚残留分析方法和其在土壤中降解特性研究<sup>[18]</sup>,但其在土壤中移动特性未见报道。笔者采用液相色谱-串联质谱法对土壤中溴嘧氯草醚残留量进行检测<sup>[18]</sup>,选取薄层层析法<sup>[17]</sup>首次研究了溴嘧氯草醚在环境重壤土、中壤土和砂壤土3种土壤中的移动特性,可为该化合物的环境安全性评价提供数据支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

液相色谱-串联质谱仪(UPLC-Xevo TQ MS),美国Waters公司;固相萃取仪,美国Supelco公司;OHAUS SPS402F电子天平,美国奥豪斯公司;N-1000W DPE-211D旋转蒸发器、DTC-41隔膜式真空泵、CA-1112循环冷冻水浴系统,东京理化器械株式会社;DHZ-DA全温型大容量恒温振荡器,太仓市实验仪器设备厂;玻璃板(20 cm × 7 cm),层析槽。

乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯),美国Merck公司;甲酸(色谱纯),美国ACS恩科化学试剂公司;屈臣氏纯净水,广州屈臣氏食品饮料有限公司;C<sub>18</sub>小

柱(500 mg/6 mL),艾杰尔公司;溴嘧氯草醚标准品和原药均由中国科学院上海有机化学研究所提供。其他试剂均为分析纯。

### 1.2 溶液配制

称取标准品和原药,用乙腈配制标准储备液和原药储备液。稀释标准储备液得到溴嘧氯草醚标准工作溶液,稀释原药储备液得到100 mg/L溴嘧氯草醚原药工作溶液。

### 1.3 土壤移动实验设计

从浙江不同地区采集不同性质的1#土壤、2#土壤、3#土壤用于试验。根据试验准则<sup>[17]</sup>,选取1#、2#、3#土壤研究溴嘧氯草醚的土壤移动特性,土壤的具体性质见表1。

表1 土壤性质

土壤类型	pH值	有机质含量/%	阳离子交换量	土壤质地
1#土壤样品	5.56	6.20	7.28	重壤土
2#土壤样品	0.37	2.20	1.46	中壤土
3#土壤样品	18.80	10.2	9.77	砂壤土

注:阳离子交换量以“me/100 g土”计算。

#### 2.3.1 试验条件

温度  $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

#### 2.3.2 层析板制备

称10.0 g(准确到0.01 g)土壤(1#、2#和3#)于玻璃板上,逐渐加7~8 mL水,用玻璃棒不停搅拌,将泥浆均匀涂布于层析板上,土层厚度约0.5~0.8 mm,最后涡旋5~30 s,将土壤薄板晾干。制备好的薄板应无断层和无较大裂纹。

#### 2.3.3 加药、展开和取样

将0.1 mL的100 mg/L溴嘧氯草醚原药溶液滴于距薄板底部中心1.5 cm处,待溶剂挥发干后,将薄板放在装有0.5 cm高的蒸馏水的层析槽中展开。当水相向上展开18 cm时取出薄板晾干,将展开薄板的土层等距离分成6段,分别取下各段土壤测定溴嘧氯草醚含量。

### 1.4 样品前处理

将每段薄板土壤转入三角瓶,先后加入5 mL水、40 mL乙腈,振荡半小时后抽滤,将滤液转至具塞量筒(内装有约8 g氯化钠),滤渣重复提取1次后抽滤,合并滤液后剧烈振荡具塞量筒2 min,静置约2 h,吸取10 mL乙腈于水浴40°C浓缩至近干,用5.0 mL 20%乙腈水溶液溶解残渣,待过柱。

C<sub>18</sub>固相萃取柱依次用5 mL甲醇、5 mL水预淋,转移残渣溶液到固相萃取小柱,用3 mL 50%乙腈水溶液淋洗小柱,弃去滤液,再用5.0 mL乙腈洗脱,收

集滤液,过膜待检测<sup>[18]</sup>。

### 1.5 色谱、质谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLCTM BEH C<sub>18</sub> (50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)。流动相为梯度洗脱程序:有机相为乙腈,水相为 0.1% 甲酸水溶液。0~1 min 有机相由 50% 增加为 90%; 1~3.5 min 有机相保持为 90%; 3.5~4 min 有机相减少为 50%; 4~5 min 有机相维持 50%。流速为 0.2 mL/min。柱温为 40℃。进样体积为 2 μL。

溴嘧氯草醚的锥孔电压为 22 V,其定性、定量离子对分别为 451.9 > 279、451.9 > 281。采用 3.0 kV (ESI<sup>+</sup>) 的毛细管电压、800 L/h 的脱溶剂气流速、400℃ 的脱溶剂温度。

### 1.6 数据计算

根据土壤中的化合物含量按式(1)计算 R<sub>f</sub> 值<sup>[17]</sup>。

$$R_f = \frac{L}{L_{max}} \quad (1)$$

式中 L 表示点药原点至层析展开斑点的距离, mm; L<sub>max</sub> 表示点药原点到层析展开前沿的距离, mm。

### 1.7 评价标准

参考 GB/T 31270.5—2014《化学农药环境安全评价试验准则 第 5 部分:土壤淋溶试验》,依据 R<sub>f</sub> 值划分化合物在土壤中的移动特性:0.90 < R<sub>f</sub> ≤ 1.00 为在土壤中极易移动化合物;0.65 < R<sub>f</sub> ≤ 0.90 为在土壤中可移动化合物;0.35 < R<sub>f</sub> ≤ 0.65 为在土壤中中等移动化

合物;0.10 < R<sub>f</sub> ≤ 0.35 为在土壤中不易移动化合物;0.00 < R<sub>f</sub> ≤ 0.10 为在土壤中不移动化合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溴嘧氯草醚土壤淋溶特性研究

笔者采用土壤薄层层析法研究了溴嘧氯草醚在土壤中的移动特性。溴嘧氯草醚在 1# 土壤、2# 土壤和 3# 土壤中均在第 1 段(0~30 mm)检测浓度最高,检出量分别为 2.82、4.68、4.70 μg, R<sub>f</sub> 值均为 0.083。按我国农药在土壤中的移动等级划分标准,0.00 < R<sub>f</sub> ≤ 0.10 属于不移动农药,溴嘧氯草醚在 1# 土壤、2# 土壤和 3# 土壤中 R<sub>f</sub> 值均为 0.083,属于不移动农药(表 2、图 1)。

表 2 溴嘧氯草醚在各段土壤中的检测结果

距离/mm	检测值/μg		
	1#土壤	2#土壤	3#土壤
0~30	2.82	4.68	4.70
30~60	0.068 0	0.054 6	0.059 7
60~90	0.009 83	0.011 2	0.013 0
90~120	0.003 00	0.003 94	0.006 89
120~150	0.002 23	0.002 64	0.003 44
150~180	0.003 36	0.001 94	0.002 69
L	15	15	15
L <sub>max</sub>	180	180	180
R <sub>f</sub>	0.083	0.083	0.083

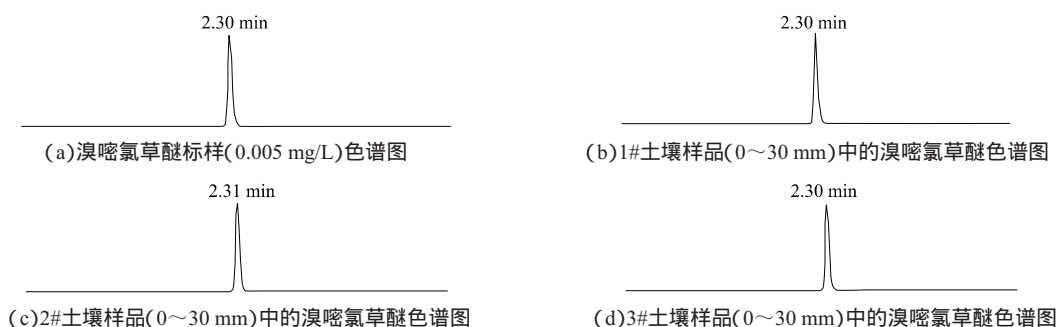


图 1 3 种土壤类型的检测色谱图

本研究选择的 3 种土壤 pH 值分别为 5.56、6.20 和 7.28;有机质含量分别为 0.369%、2.20% 和 1.46%;阳离子交换量分别为 18.8 me/100 g、10.2 me/100 g 和 9.77 me/100 g;土壤质地分别为重壤土、中壤土和砂壤土。说明 3 种土壤各种性质差异较明显,土壤 pH 值、有机质含量、阳离子交换量和质地对溴嘧氯草醚在土壤中移动性质影响不大。

### 2.2 检测方法质量控制

在检测土壤样品的同时也进行了 3 种不同土壤

2.0 mg/kg 添加回收 5 个平行的质量控制试验。1# 土壤、2# 土壤和 3# 土壤中平均回收率分别为 90%、107% 和 94%,相对标准偏差(RSD)分别为 3.3%、3.2% 和 3.4%,说明检测结果有效可靠。由于溴嘧氯草醚除了在碱性条件较稳定外,在酸性和中性条件下均存在一定程度的降解作用,而且酸性越强,降解速度越快,所以溴嘧氯草醚在 1# 土壤、2# 土壤和 3# 土壤中各段检出量的总和小于理论添加量。

(下转第 48 页)

- [7] 卢灿华, 夏振远. 生测法高效筛选烟草青枯病生防菌[C]//彭友良. 中国植物病理学会2018年学术年会论文集. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2018 :5222.
- [8] 陈亮, 颜克成, 刘君丽, 等. 几种药剂对农作物细菌性病害的防治效果[J]. 农药, 2017, 11(56): 79-81.
- [9] 张文娟. 猕猴桃溃疡病拮抗菌株筛选及田间药效试验[J]. 陕西农业科学, 2020, 66(5): 36-38; 43.
- [10] LOVATO A, PIGNATTI A, VITULO N, et al. Inhibition of virulence-related traits in *Pseudomonas syringae* pv. *actinidiae* by gunpowder green tea extracts[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2362.
- [11] MINARDI P, ARDIZZI S, LUCCHESI C. Endophytic survival of *Pseudomonas syringae* pv. *actinidiae* in *Actinidia chinensis* 'Hort16A' plants[J]. *Acta Horticulturae*, 2019(1243): 97-102.
- [12] 龙友华, 夏锦书. 猕猴桃溃疡病防治药剂室内筛选及田间药效试验[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(10): 84-86.
- [13] 黄露, 何芬, 秦智慧, 等. 杀菌剂对猕猴桃溃疡病菌的室内毒力测定及田间防效[J]. 中国南方果树, 2017, 46(2): 137-140; 143.
- [14] 秦虎强, 赵志博, 高小宁, 等. 猕猴桃细菌性溃疡病菌对17种杀菌剂的敏感性及其不同药剂田间防效[J]. 西北农业学报, 2015, 24(9): 145-151.
- [15] 秦虎强, 赵志博, 高小宁, 等. 四种杀菌剂防治猕猴桃溃疡病的效果及田间应用技术[J]. 植物保护学报, 2016, 43(2): 321-328.

(责任编辑:高蕾)

(上接第 32 页)

### 3 结 论

溴嘧氯草醚在重壤土、中壤土和砂壤土中属于不移动农药。在正常条件下, 溴嘧氯草醚通过土壤移动作用进入地下水而造成地下水污染的风险较小。

#### 参考文献

- [1] LU L, CHEN J, WU J, et al. New 2-pyrimidinyl-oxy-naryl-benzylamine derivatives, their processes and uses: WO, 2002034724 [P]. 2002-05-02.
- [2] 杨征敏, 吕强, 赵沈江, 等. 棉田除草剂溴嘧氯草醚的中试合成及杂质鉴定[J]. 农药学报, 2014, 16(4): 400-405.
- [3] 台文俊, 陈杰, 徐小燕, 等. 棉田除草活性化合物SIOC0426生物活性初步评价[J]. 农药学报, 2009, 11(1): 87-91.
- [4] 安凤春, 莫汉宏, 杨克武, 等. 农药在土壤中的迁移的研究方法[J]. 环境化学, 1994, 13(3): 214-217.
- [5] 黄家章, 郑永权, 刘新刚, 等. 氟虫腈在水稻土和红壤中的淋溶研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊): 201-204.
- [6] 孔德洋, 许静, 韩志华, 等. 七种农药在3种不同类型土壤中的吸附及淋溶特性[J]. 农药学报, 2012, 14(5): 545-550.
- [7] 许秀莹, 宋稳成, 王鸣华, 等. 氟啶胺在土壤中的吸附解吸与淋溶特性[J]. 中国环境科学, 2013, 33(4): 669-673.
- [8] 田丽娟, 刘迎春, 陶波, 等. 氟磺胺草醚在土壤中的淋溶及其影响因素[J]. 农药, 2015, 54(10): 740-743.
- [9] 张鹏, 慕卫, 刘峰, 等. 噻虫嗪在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 705-711.
- [10] 朱峰, 董丰收, 刘新刚, 等. 新型杀菌剂苯菌酮在3种典型土壤中的淋溶行为[J]. 农药学报, 2015, 17(6): 763-768.
- [11] 杨昱, 亢育杰, 郑张瑜, 等. 苯噻菌酯在土壤中的降解、吸附和迁移特性[J]. 环境化学, 2016, 35(4): 658-665.
- [12] 马云峰, 李学德, 等. 双氟磺草胺在不同类型土壤中的吸附与淋溶特性研究[J]. 农药学报, 2016, 18(3): 380-386.
- [13] 李璇, 冯岩, 王娇, 等. 氨唑草酮在土壤中的降解、吸附与淋溶特性[J]. 农药, 2017, 56(10): 757-759; 774.
- [14] 谢慧, 王军, 杜晓敏, 等. 新农啶虫啉在三种典型土壤中的吸附与淋溶研究[J]. 土壤学报, 2017, 54(1): 118-127.
- [15] 张月, 周雯雯, 贾浩然, 等. 双唑草腈在7种土壤中的淋溶特性[J]. 农药, 2019, 58(12): 893-897; 904.
- [16] 何健, 李菊颖, 豆叶枝, 等. 环丙酰草胺在土壤中的迁移特性[J]. 农药学报, 2020, 22(4): 721-726.
- [17] 中华人民共和国农业部. GB/T 31270.5—2014化学农药环境安全评价试验准则 第5部分: 土壤淋溶试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [18] 何红梅, 吴珉, 张春荣, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定环境样品中溴嘧氯草醚残留及其在土壤中降解特性的研究[J]. 分析化学, 2017, 45(10): 1564-1570.

(责任编辑:高蕾)

## 淡紫拟青霉首次在我国柑橘树上登记

近期, 柳州市惠农化工有限公司申请的2亿孢子/g淡紫拟青霉粉剂产品获批登记。登记作物和防治对象为柑橘树线虫, 推荐在柑橘树新梢抽发前或新根生长时、线虫发生前或发生初期使用。在树冠滴水线内先创根部周围表土层1~2 cm, 每亩10.5~15 kg药剂, 与适量细沙拌匀然后均匀撒施, 覆土淋水。

这是我国首次批准淡紫拟青霉在柑橘树上登记。此前, 淡紫拟青霉在我国的登记作物和防治对象为番茄、草坪(根结)线虫。

GB 2763《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》2019版、2021版均将淡紫拟青霉列为豁免制定食品中最大残留限量标准的农药。

(来源: 农化专利服务)