

# 丙溴磷在苹果和土壤中的残留研究

张改玲, 白金芳, 韩红斐, 董金龙

(太原师范学院 化学系, 山西 太原 030031)

**摘要:** 为了安全合理的在苹果上使用丙溴磷, 于 2015 ~ 2016 年在山西太原市、运城市进行该药的残留田间试验, 采用 GC-SPD 检测器进行定量分析。结果表明, 丙溴磷在苹果和土壤中的半衰期分别为 11.5 d 和 11.9 d。施药剂量 100 ~ 200 mg/kg, 施药 1 和 2 次, 药后 56 和 63 d, 苹果中丙溴磷的残留量 < 0.01 ~ 0.028 mg/kg, 均低于中国规定的丙溴磷的最大残留限量值 0.05 mg/kg。按照推荐药剂量 200 mg/kg, 施药次数不超过 2 次, 安全间隔期为 7 d, 不会对苹果和土壤造成残留污染。

**关键词:** 丙溴磷; 苹果; 残留; 气相色谱

中图分类号: TQ 453.21; S 3 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2017)10-2057-04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20170905.017

## Study on the residual of profenofos in apple and field soil

ZHANG Gai-ling, BAI Jin-fang, HAN Hong-fei, DONG Jin-long

(Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China)

**Abstract:** In order to securely use profenofos on apple, the field experiment of the profenofos residue was done in Taiyuan city and Yuncheng city, Shanxi province in 2015 ~ 2016, as well as the quantitative analysis was by GC-SPD detector. Results show that the half-lives of profenofos were 11.5 d and 11.9 d in apple and soil. The apple was sprayed one or two times with 20% EC according to the recommended dosage 100 ~ 200 mg/kg, the results revealed that the profenofos terminal residues was < 0.01 ~ 0.028 mg/kg at 56 d or 63 d after the last application, the residues were all below the MRL in China (0.05 mg/kg). It recommended that the pre-harvest interval of in apple set at 7 d, the maximum application times was safe for apple below 2 times spraying by applying 200 mg/kg of 20% profenofos EC.

**Key words:** profenofos; apple; residue; GC

丙溴磷是一种中低毒性的有机磷杀虫剂, 具有触杀和胃毒作用, 无致癌、致畸、致突变作用, 对皮肤无刺激作用, 常用于防治棉花、蔬菜等作物的害虫, 且杀虫效果较好。丙溴磷在水中的溶解度是 28 mg/L (25 °C), 与大部分有机溶剂互溶, 在中性和弱酸性条件下稳定, 碱性环境中不稳定。王思威等<sup>[1]</sup>报道了丙溴磷在柑桔和土壤中的残留研究; 贾娜等<sup>[2]</sup>报道了丙溴磷在稻田环境中的残留动态研究; 赵文英等<sup>[3]</sup>报道了丙溴磷在棉花及土壤上的残留分析; 聂婷等<sup>[4]</sup>报道了丙溴磷在甘蓝中的残留动态研究; 陈雁君等<sup>[5]</sup>报道了油菜中丙溴磷残留量的测定及残留动态研究; 邵辉等<sup>[6]</sup>报道了 40% 丙溴磷乳油在马铃薯上的残留动态研究。以上的研究结果基本都得出丙溴磷不会造成残留的污染。

苹果是人们日常生活中必不可少的营养水果,

而丙溴磷在苹果及土壤中的残留及消解动态研究, 国内尚未有文献进行报道。作者于 2015 ~ 2016 年在山西太原、运城进行了丙溴磷在苹果上的残留研究, 旨在为丙溴磷在苹果上的安全合理使用和制订苹果中丙溴磷最高残留限量提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

标准丙溴磷(纯度 98.5%, 由农业部农药检定所提供); 丙溴磷、20% 乳油, 工业品; 乙腈、甲苯、正己烷、丙酮均为色谱纯; 无水硫酸镁、氯化钠、无水硫酸钠(用前经 130 °C 烘干 6 h, 并过 60 ~ 100 目筛)均为分析纯; 活性炭(用酸处理调至中性烘干)。

Agilent 6890N 型气相色谱仪(带 FPD 检测器); Agilent Enhanced ChemStation 工作站; ZD-85 型空气浴振荡器; KQ3200 型超声波清洗器; RE-52A 型旋

收稿日期: 2017-04-12 修改稿日期: 2017-05-04

基金项目: 2016 年山西省软科学项目(2016042008-4); 2016 年山西自然科学基金(201601D202091)

作者简介: 张改玲(1968-), 女, 山西长子人, 太原师范学院实验师, 主要从事分析测试研究。电话: 0351-2275129, E-mail: 1046299246@qq.com

通讯联系人: 董金龙, E-mail: dongjinlong20123@163.com

转蒸发仪; DWF-90 型植物粉碎机。

## 1.2 田间试验

1.2.1 试验设计 2015~2016 年,在山西太原市和运城城市进行田间试验,丙溴磷 20% 乳油,推荐使用浓度 100~200 mg/L(兑水),在苹果树上均匀喷雾施药。

田间试验设计参照 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》进行,在山西太原市和运城城市进行最终残留试验及消解动态试验。试验均设空白对照区、高剂量试验区、正常剂量试验区、消解动态试验区。具体试验设计方案见表 1。

表 1 丙溴磷在苹果和土壤中的田间试验设计  
Table 1 The design of field experiment of profenofos in apple and field soil

施药浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	施药 次数	施药间隔 /d	最后一次施药 距采收间隔天数/d
200 (正常剂量)	1	7	56 63
	2	7	56 63
400 (高剂量)	1	7	56 63
	2	7	56 63
400 (消解)	1	-	1 3 5 7 14 21 30 48
空白	0	0	1 3 5 7 14 21 30 48

每个小区 3 颗苹果树,每个处理设置 3 个重复,采用喷雾处理植株或土壤。样本采集:同时采集苹果果实和土壤。采样方法按照 NY/T 788—2004。

### 1.2.2 样品前处理

1.2.2.1 样品的制备 土壤剔除明显的石块和植物残渣,同时称取 2 份,一份进行残留检测,一份进行水分含量的测定,用于校正干土残留量。苹果去除茎、泥土,切碎,植物粉碎机粉碎。

1.2.2.2 提取 取样品 10 g(土壤样品加适量水活化),置于 50 mL 具塞离心试管中,加乙腈 10 mL,振荡,静置平衡 15 min。加入 4 g 无水硫酸镁,1 g 氯化钠,冷水浴超声 2 min。离心,取 5 mL 上清液加入 1~2 滴甲苯,氮吹仪吹至近干,用正己烷:丙酮(1:1)转移,并定容到 1 mL EP 管。

### 1.2.3 消解动态试验

1.2.3.1 苹果上的消解动态试验 为一次施药,多次采样。土壤和苹果植株分别进行喷雾处理,处理浓度均为 400 mg/kg,喷药后 1 3 5 7 14 21 35 d 采集苹果样品,于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱内贮存待分析。

1.2.3.2 土壤中的消解动态试验 为一次施药,多次采样。处理浓度为 400 mg/kg(有效成分),喷药后 1 3 5 7 14 21 35 d 采集样本,采集的土壤样品贮存于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱内待分析。根据室内预实验结果,采样间隔可根据必要适当调整。

1.2.4 最终残留试验 选有代表性的苹果树,设高

剂量、低剂量和对照 3 种处理,高剂量、正常剂量施药次数均为 1 次、2 次两种处理。高剂量、正常剂量处理 3 次重复,对照一个,共 13 个小区,每个小区苹果树 3 颗,以不喷 20% 乳油的为空白对照,随机排列。

兑水喷施 20% 乳油,以 400,200 mg/kg 浓度施药,1 次、2 次施药处理组,施药间隔期为 7 d,兑水喷雾,用背负式喷雾器均匀喷施。

### 1.3 检测方法<sup>[7-9]</sup>

参考丙溴磷在多种作物上的前处理方法,且因其在气相色谱 FPD 检测器上具有较好的响应。所以,采用逆固相萃取法提取,层析柱净化,以气相色谱 FPD 检测器进行定量分析。气相色谱条件:色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );载气为  $\text{N}_2$  2 mL/min;进样模式为不分流进样;柱温  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,升至  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (8 min);进样口温度  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;进样量 1  $\mu\text{L}$ 。根据标准曲线方法计算出最小检出量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的绘制

根据试验需要和对样品含量的预测,配制 0.005~0.50 mg/L,或者 0.1~2.00 mg/L 浓度的标准溶液,分别进样检测其色谱峰面积,以进样量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线图,见图 1。回归方程呈良好的线性关系。

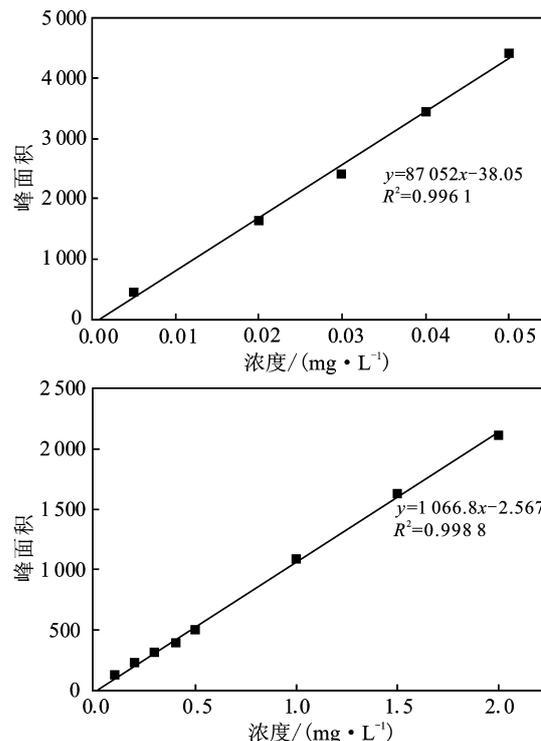


图 1 丙溴磷标准曲线

Fig. 1 The standard curve of profenofos

在色谱条件下,丙溴磷在苹果中的最小检出量

为 0.01 mg/L × 1 μL = 0.01 ng; 丙溴磷在土壤中的最小检出量为 0.01 mg/L × 1 μL = 0.01 ng; 土壤、苹果中的丙溴磷最低检测浓度均为 0.01 mg/kg。

2.2 加标回收率与相对标准偏差<sup>[10]</sup>

按上述提取、净化及测定步骤, 添加不同浓度丙溴磷标准品于空白土壤、苹果中, 根据方法的检出限和田

间的样品浓度进行加标回收率试验, 结果见表 2。

由表 2 可知, 丙溴磷在土壤和苹果植株中的加标回收率为 88% ~ 114%; 相对标准偏差为 4.2% ~ 12.5%。参照农业部农药检定所的农药残留试验准则, 均在正常值范围内。说明此方法可行, 准确度和精密度均符合残留试验的标准。

表 2 丙溴磷在苹果和土壤中的加标回收率  
Table 2 The recovery rate of profenofos in apple and field soil

样品	添加浓度 /(mg · kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					平均回收率 /%	SD /%	CV /%
		1	2	3	4	5			
苹果	0.01	98.3	91.8	104.6	115.9	83.5	98.82	12.34	12.5
	0.05	96.3	94.7	89.1	103.2	104.2	97.5	6.27	6.43
	1.00	81.4	89.4	87.2	84.6	90.3	86.58	3.64	4.20
土壤	0.01	99.5	121.3	123.7	114.2	112.9	114.3	9.47	8.28
	0.05	95.7	91.4	105.3	87.5	93.2	94.62	6.68	7.06
	1.00	83.4	87.5	89.1	85.6	94.5	88.02	4.20	4.77

2.3 残留试验结果

2.3.1 丙溴磷在苹果、土壤中消解动态结果 按照试验设计, 在不同时间内采集苹果和土壤样本, 检测其中丙溴磷含量, 计算消解动态方程及降解半衰期, 结果见表 3。

表 3 丙溴磷在苹果上和土壤中的消解动态

Table 3 The degradation dynamic of profenofos in apple and field soil

喷药后天数 /d	苹果		土壤	
	残留量 /(mg · kg <sup>-1</sup> )	消解率 /%	残留量 /(mg · kg <sup>-1</sup> )	消解率 /%
1	0.743	0	3.634	0.00
3	0.679	8.6	2.361	35.0
5	0.667	10.2	1.989	45.3
7	0.610	17.9	1.743	52.0
14	0.317	57.3	1.613	55.6
21	0.165	77.8	1.462	59.8
35	0.024	96.8	0.316	91.3
消解动态方程	$y = 0.896e^{-0.0757t}$ $R^2 = 0.9942$		$y = 2.9518e^{-0.0407t}$ $R^2 = 0.8678$	
半衰期/d	11.5		11.9	

由表 3 可知, 丙溴磷在苹果中和土壤的消解动

态半衰期分别为 11.5 d 和 11.9 d, 35 d 后丙溴磷在苹果和土壤中的消解达到 90% 以上。苹果消解动态试验发现, 在初期消解较慢。丙溴磷在土壤中似乎消解较快, 说明土壤微生物可能是使其降解的主要因素。总之, 丙溴磷在苹果和土壤中消解较快, 属消解较快的农药, 对人和环境较安全。

2.3.2 丙溴磷在苹果和土壤中最终残留试验

20% 丙溴磷在苹果和土壤中的残留试验测定结果(太原、运城)见表 4。

由表 4 可知, 高剂量小区最终残留比正常剂量均较高。1 年两地最终残留测定结果显示, 苹果在高剂量施药(400 mg/kg, 施药 2 次, 施药间隔 7 d), 且最后一次施药距采收间隔 56 d 时最终残留量最高值为 0.026 mg/kg, 在低剂量施药(200 mg/kg, 施药 2 次, 施药间隔 7 d), 且最后一次施药距采收间隔 56 d 时最终残留最大值为 0.015 mg/kg, 其他处理最终残留量均在此以下, 最终残留均低于国家规定的最大残留量 0.05 mg/kg<sup>[11]</sup>。

表 4 丙溴磷在苹果和土壤中的最终残留

Table 4 The final residual of profenofos in apple and field soil

施药浓度 /(mg · kg <sup>-1</sup> )	施药 次数	最后一次施 药距采收间 隔天数/d	平均残留量			
			/(mg · kg <sup>-1</sup> ) (太原)		/(mg · kg <sup>-1</sup> ) (运城)	
			苹果	土壤	苹果	土壤
200	1	56	ND, ND, ND	ND, ND, ND	ND, ND, ND	ND, ND, ND
		63	ND, ND, ND	ND, ND, ND	ND, ND, ND	ND, ND, ND
	2	56	ND, ND, ND	ND, ND, ND	ND, ND, ND	ND, ND, ND
		63	ND, ND, ND	0.015, 0.012, 0.011	ND, 0.011, ND	0.010, ND, 0.012
400	1	56	ND, ND, ND	0.070, 0.074, 0.076	ND, 0.011, ND	0.028, 0.021, 0.022
		63	ND, ND, ND	0.041, 0.043, 0.045	ND, ND, ND	0.011, 0.013, 0.015
	2	56	0.015, 0.014, 0.015	0.12, 0.16, 0.11	0.026, 0.024, 0.021	0.012, 0.023, 0.025
		63	ND, ND, ND	0.084, 0.088, 0.074	0.012, 0.016, 0.013	ND, 0.013, ND
空白			ND	ND	ND	ND

注: ND 为低于最小检出浓度(0.01 mg/kg)。

### 3 结论

田间试验结果表明,丙溴磷在土壤中的消解半衰期为 11.9 d,在苹果上的消解半衰期为 11.5 d,苹果上的最终残留量最高值为 0.026 mg/kg,在建议施药剂量和方法下,最终残留均低于国家规定的最大残留量 0.05 mg/kg。安全合理使用建议:20% 丙溴磷乳油,防治苹果虫害,用 100~200 mg/L 浓度喷雾处理不超过 2 次,施药间隔为 7,56 d 后进行采摘。

#### 参考文献:

- [1] 王思威,孙海滨,曾繁娟,等. 丙溴磷在柑桔和土壤中的残留研究[J]. 农学学报, 2013, 3(1): 26-31.
- [2] 贾娜,韩玲娟,金雅慧,等. 丙溴磷在稻田环境中的残留动态研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(10): 69-72.
- [3] 赵文英,沈翠丽,丁宁,等. 丙溴磷在棉花及土壤上的残留分析[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2008, 29(4): 305-306.
- [4] 聂婷,花日茂,汤锋,等. 丙溴磷在甘蓝中的残留动态研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(29): 14323-14324.
- [5] 陈雁君,卢英华,梁纪伟,等. 油菜中丙溴磷残留量的测定及残留动态研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(1): 49-50.
- [6] 邵辉,郭永泽,张玉婷,等. 40% 丙溴磷乳油在马铃薯上的残留动态研究[J]. 天津农业科学, 2008, 14(5): 63-64.
- [7] 李志华,刘黛莉. 丙溴磷残留量测定方法的研究[J]. 农药, 1995, 34(5): 33-34.
- [8] 贺江. LC-MS/MS 技术在丙溴磷残留检测中的应用[J]. 湖南农业科学, 2012(19): 84-86.
- [9] 陈雁君,卢英华,刘君,等. 水中丙溴磷的富集及气相色谱分析[J]. 分析化学, 2000, 28(7): 887-889.
- [10] 王丽,叶华,王蓓蓓,等. 基于核酸适配体与分子信标的水胺硫磷和丙溴磷检测[J]. 分析试验室, 2016, 35(8): 910-914.
- [11] 国家卫生计生委,农业部. GB/T 2763—2014 食品中农药残留限量[S]. 北京: 中国农业部, 2015.

## 《有机硅材料》2018 年征订启事

《有机硅材料》(原名《有机硅材料及应用》)创刊于 1987 年,是由中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、国家有机硅工程技术研究中心共同主办的有机硅专业技术期刊。本刊重点报道国内外有机硅方面的新技术、新工艺、新产品及有机硅产品的新应用等;及时提供有机硅材料市场、会议及国内外信息。主要栏目有基础研究、装备工艺、专论·综述、技术进展、分析测试、产品应用、行业动态等,是您了解国内外有机硅工业、技术及应用最新进展的重要窗口。

《有机硅材料》作为全国唯一的有机硅专业技术期刊,深得用户的喜爱。覆盖面广,信息量大,是了解国内外有机硅行业最新技术进展的重要窗口。它是中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、美国《化学文摘》收录期刊、中国期刊数据库收录期刊,并已入编“中国学术期刊光盘版”。

《有机硅材料》为双月刊,大 16 开本,逢单月 25 日出版,国内外公开发行。国际标准刊号 ISSN 1009-4369,国内统一刊号 CN 51-1594/TQ,国外发行代号 DK51013,邮发代号 62-315。2018 年全年定价 90 元。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 62-315),也可直接从编辑部订阅(电话:028-85553231)。通过编辑部订阅本刊的订户,款到即开具正式发票。国外读者可通过中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱,邮编 100011)订阅,国外发行代号 DK51013。

本编辑部尚存《有机硅材料》过刊以及有机硅相关资料和书籍,欢迎购买。

邮局汇款

邮编:610041

地址:四川省成都市武侯区人民南路四段 30 号

收件人:《有机硅材料》编辑部

银行汇款

户名:中蓝晨光化工研究设计院有限公司

开户行:成都市中国建设银行领事馆分理处

帐号:51001479066050362989

税号:915101006217016270

汇款用途:订阅 2018 年《有机硅材料》