

# Preliminary Study on the Safety Interval of 40% Profenofos EC in Cowpea Application

Changqing Mai<sup>1</sup>, Xiaoyu Wang<sup>1</sup>, Qilong Lin<sup>2</sup>, Ruifan Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sanya City Modern Agricultural Inspection and Testing Early Warning Control Center, Sanya Hainan

<sup>2</sup>Yazhou District Sanya Agricultural Service Center, Sanya Hainan

Email: tangyuzhuang\_1972@163.com

Received: May 1<sup>st</sup>, 2019; accepted: May 13<sup>th</sup>, 2019; published: May 20<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

From preliminary of 40% EC profenofos pesticides in cowpea security plastochron, the analysis results show that: when the residual dynamics of profenofos doses of 1500 - 4500 ml·hm<sup>-2</sup>, the half-life of cowpea was 2.4 - 2.9 d, ND ≤ 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup> and the safety interval was 7 d.

## Keywords

Cowpea, Profenofos, Detection, Security, Plastochron

---

# 40%丙溴磷EC施用在豇豆的安全间隔期初探

麦昌青<sup>1</sup>, 王晓瑜<sup>1</sup>, 林启龙<sup>2</sup>, 黎瑞繁<sup>2</sup>

<sup>1</sup>三亚市现代农业检验检测预警防控中心, 海南 三亚

<sup>2</sup>三亚市崖州区农业服务中心, 海南 三亚

Email: tangyuzhuang\_1972@163.com

收稿日期: 2019年5月1日; 录用日期: 2019年5月13日; 发布日期: 2019年5月20日

---

## 摘 要

初探40%丙溴磷EC农药施用在豇豆安全间隔期, 分析结果表明: 40%丙溴磷EC在豇豆施药剂量1500~4500 ml·hm<sup>-2</sup>的半衰期为2.4 d~2.9 d, 农药降解残留量ND ≤ 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup>为7 d, 安全间隔期为7 d。

## 关键词

豇豆, 丙溴磷, 检测, 安全, 间隔期

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

丙溴磷 *profenofos*, 属广谱性杀虫剂, 在植物叶上有较好的渗透性[1]。近期, 我市农户种植豇豆存在常规农药丙溴磷残留超标现象, 主要原因是施用丙溴磷农药防治豇豆病虫害时, 农药没有达到安全间隔期就采收销售。

目前, 关于丙溴磷农药残留在豇豆安全间隔期的研究很少。因此, 初探 40%丙溴磷 EC 施用在豇豆的安全间隔期, 以明确丙溴磷农药施用在豇豆安全间隔期, 建议农户施用丙溴磷农药时, 丙溴磷农药消解达到安全间隔期采摘, 确保豇豆农产品达到农产品质量安全标准。

2018 年 6 月~2019 年 4 月, 选定崖州区农户种植豇豆进行田间试验, 在农户种植豇豆采摘前在豇豆上施用  $1500 \text{ ml}\cdot\text{hm}^{-2}$  (常规浓度),  $3000 \text{ ml}\cdot\text{hm}^{-2}$  (超过常规浓度 1 倍)和  $4500 \text{ ml}\cdot\text{hm}^{-2}$  (超过常规浓度 2 倍)三种浓度的丙溴磷农药, 运用 NY/T 761-2008 残留检测豇豆样品中丙溴磷, 检出量为  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$  [2], 田间试验期间, 旬平均气温  $22.0^\circ\text{C}\sim 28.0^\circ\text{C}$ , 旬雨量  $5 \text{ mm}\sim 10 \text{ mm}$ , 现将试验结果总结如下。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 供试农药

40%丙溴磷 EC 农药由江苏丰山化工有限公司提供。

### 2.2. 供试样品

豇豆。

### 2.3. 田间试验

2018 年~2019 年, 选定崖州区 50 亩农户种植豇豆进行示范田试验, 按照种植大田常规管理, 设置 A 区 (常规浓度)、B 区 (超过常规浓度 1 倍)、C 区 (超过常规浓度 2 倍)和 D 区 (空白对照), 每个区面积为  $1000 \text{ m}^2$ , 喷药后分别于 2 h (药液基本风干 2 h 之内, 作为原始数据的积累)、1 d、3 d、5 d、7 d、9 d 抽样, 抽样按照 NY/789 规定, 所取样品进行农药残留检测分析。

### 2.4. 田间残留试验

试验时间确定在豇豆采收前, 田间喷药避免阴雨、风大和太阳光照强烈天气和 5 d 前没有下雨, 喷药方式为工农-16 型背负式喷雾, A 区施用  $1500 \text{ ml}\cdot\text{hm}^{-2}$  兑水 50 Kg 喷雾, B 区施用  $3000 \text{ ml}\cdot\text{hm}^{-2}$  喷雾、C 区施用  $4500 \text{ ml}\cdot\text{hm}^{-2}$  兑水 50 Kg 喷雾、D 区空白对照。第一次施用 40%丙溴磷 EC 农药抽样检测残留量在检出限量  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , 第二次施用 40%丙溴磷 EC 农药抽样检测残留量, 共计施药 2 次进行田间安全间隔期检测分析。

## 2.5. 分析方法

1) 气相色谱仪(Agilent Technologies 7890B GC System); 旋转蒸发仪(BUCHI Rotavapor-3)匀浆机(IKA<sup>R</sup>T25 digital Uitra TURRA); 洗瓶机(Meile PRoFESSIONAL)。

2) 主要试剂: 二氯甲烷、丙酮、甲醇均为分析醇。丙溴磷标准品 GBW (E) 081813。

3) 样品提取: 豇豆样品: 称取匀浆 25 g 豇豆于 250 ml 量杯, 加入 50 ml 乙腈, 在高速匀浆机中匀质 2 min, 在 100 ml 具塞量筒内放 5 g~7.5 g NaCl, 放一铺有滤纸的玻璃漏斗, 过滤匀浆好的豇豆样品。收集 40 ml~50 ml 滤液, 盖上塞子, 剧烈震荡 1 min, 在室温下静置 30 min, 让乙腈与水分层。

4) 样品净化: 准确吸取 5 ml 乙腈相溶液, 放入 10 ml 圆底烧瓶中, 将圆底烧瓶放在旋转蒸发仪上, 瓶底放在 50℃ 水浴涡旋旋转蒸发近干, 加入 5 ml 丙酮溶液最后定容 5 ml, 混溶后用 0.2 μm 滤膜, 放在 5 ml 注射器顶端, 将丙酮溶液过滤到气相色谱样品瓶中进行 GC 分析。

5) 气相色谱检测参数

检测器: 火焰光度检测器(FPD);

色谱柱: HP-5, 5% Phenyl methyl siloxane, 30.0 m × 320 μm × 0.25 μm;

保留时间: 12.3 min;

最低检出限: 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup>;

检测温度: 130℃ 保持 2 min, 以 8℃/min 升温至 220℃, 保持 12 min, 运行时间 24.25 min。

## 3. 结果分析

### 3.1. 消解动态试验结果

丙溴磷在豇豆上消解残留动态见表 1、表 2, 其消解规律遵循指数型降解规律, 消解动态回归方程见表 3、表 4。

**Table 1.** In the first experiment, 40% profenofos EC applied to the degradation of cowpea residue  
**表 1.** 第一次实验 40%丙溴磷 EC 施用在豇豆残留降解动态

施药剂量	施药次数	采样间隔天数(d)	残留量 mg·Kg <sup>-1</sup>	消解率%	备注
1500 ml·hm <sup>-2</sup> (常规)	1	2 h	1.69	-	
		1 d	1.28	24.26	
		3 d	0.84	50.29	
		5 d	0.38	77.51	
		7 d	0.01	99.40	
		9 d	ND	-	
		2 h	2.12	-	
		1 d	1.44	32.08	
		3 d	0.90	57.55	
3000 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 1 倍)		5d	0.46	78.30	
		7 d	0.04	98.11	
		9 d	ND	-	

Continued

4500 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 2 倍)	2 h	3.44	-
	1 d	2.52	26.74
	3 d	1.68	51.16
	5 d	0.67	80.52
	7 d	0.04	98.84
	9 d	ND	-
空白对照	2 h	ND	-
	1 d	ND	-
	3 d	ND	-
	5 d	ND	-
	7 d	ND	-
	9 d	ND	-

注: ND 表示未检出。

**Table 2.** In the second experiment, 40% profenofos EC applied to the degradation of cowpea residue  
**表 2.** 第二次实验 40%丙溴磷 EC 施用在豇豆残留降解动态

施药剂量	施药次数	采样间隔天数(d)	残留量 mg·Kg <sup>-1</sup>	消解率%	备注
1500 ml·hm <sup>-2</sup> (常规)	2	2 h	1.85	-	
		1 d	1.22	34.05	
		3 d	0.77	58.38	
		5 d	0.34	81.62	
		7 d	0.03	98.38	
		9 d	ND	-	
3000 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 1 倍)	2	2 h	2.38	-	
		1 d	1.81	23.95	
		3 d	1.17	50.84	
		5 d	0.42	82.35	
		7 d	0.02	99.16	
		9 d	ND	-	
4500 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 2 倍)	2	2 h	2.72	-	
		1 d	2.04	25.00	
		3 d	1.34	50.74	
		5 d	0.58	78.68	
		7 d	0.02	99.26	
		9 d	ND	-	
空白对照	2	2 h	ND	-	
		1 d	ND	-	
		3 d	ND	-	
		5 d	ND	-	
		7 d	ND	-	
		9 d	ND	-	

注: ND 表示未检出。

**Table 3.** In the first experiment, 40% profenofos EC applied to the degradation equations of cowpea residue  
**表 3.** 第一次实验施用 40%丙溴磷 EC 在豇豆残留降解方程

施药剂量	方程式	<i>r</i> 值	残留半衰期 <i>d</i>
1500 ml·hm <sup>-2</sup> (常规)	$C_t = 1.69e^{-0.2331t}$	$R = 0.9950$	$T_{1/2} = 2.9$
3000 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 1 倍)	$C_t = 2.12e^{-0.2856t}$	$R = 0.9965$	$T_{1/2} = 2.4$
4500 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 2 倍)	$C_t = 3.44e^{-0.2389t}$	$R = 0.9980$	$T_{1/2} = 2.9$

**Table 4.** In the second experiment, 40% profenofos EC applied to the degradation equations of cowpea residue  
**表 4.** 第二次实验施用 40%丙溴磷 EC 在豇豆残留降解方程

施药剂量	方程式	<i>r</i> 值	残留半衰期 <i>d</i>
1500 ml·hm <sup>-2</sup> (常规)	$C_t = 1.85e^{-0.2867t}$	$R = 0.9920$	$T_{1/2} = 2.4$
3000 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 1 倍)	$C_t = 2.38e^{-0.2376t}$	$R = 0.9965$	$T_{1/2} = 2.9$
4500 ml·hm <sup>-2</sup> (超标 2 倍)	$C_t = 2.72e^{-0.2360t}$	$R = 0.9990$	$T_{1/2} = 2.9$

从表 1、表 2 的结果可以看出,施药 2 h 施用 1500 ml·hm<sup>-2</sup> (常规浓度)农药残留量 1.69~1.85 mg·Kg<sup>-1</sup>,施用 3000 ml·hm<sup>-2</sup> (超标 1 倍)农药残留量 2.12~2.38 mg·Kg<sup>-1</sup>,施用 4500 ml·hm<sup>-2</sup> (超标 2 倍) 2.72~3.44 mg·Kg<sup>-1</sup> 达到高峰,以后逐渐降解到 7 d 农药降解量 ≤ 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup>,降解率 ≥ 98%以上,表明丙溴磷在豇豆降解很快。

### 3.2. 丙溴磷农药在豇豆中降解规律

丙溴磷农药在豇豆中降解两次试验残留结果表 3、表 4 显现,丙溴磷施用在豇豆 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d 和 9 d 分别取样测定残留量,其残留量显现丙溴磷施药在后的安全间隔期与豇豆中残留量呈函数关系,残留动态曲线符合方程  $C_t = C_0 e^{-kt}$ 。

表 3、表 4 分析施用 1500 ml·hm<sup>-2</sup> (常规浓度)豇豆农药降解相关系数  $|r| = 0.9920 \sim 0.9950$ ,查相关系数检验临界值表 ≥ 0.959,达 1%级显著水平,  $T_{50} = 2.4 \sim 2.9$  d;施用 3000 ml·hm<sup>-2</sup> (超标 1 倍浓度)豇豆降解相关系数  $|r| = 0.9965$ ,达 1%级显著水平,  $T_{50} = 2.4 \sim 2.9$  d;施用 4500 ml·hm<sup>-2</sup> (常规浓度)相关系数  $|r| = 0.9980 \sim 0.9990$ ,达 1%级显著水平,  $T_{1/2} = 2.4 \sim 2.9$  d;经 2 次试验分析表明,施用 40%丙溴磷 EC 在豇豆中降解的  $T_{1/2} = 2.4 \sim 2.9$  d,降解农药残留量检出限 ≤ 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup>,降解率 ≥ 98%所需时间  $T_{0.98}$  为 7 d。

## 4. 结论

1) 40%丙溴磷 EC 施用在豇豆上农药残留分析采用 NY/T 761 《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸类农药残留的测定》方法,检出限 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup>。

2) 目前,国内没有规定丙溴磷在豇豆中的 MRL 值,在我国结球甘蓝中 MRL 0.5 mg·Kg<sup>-1</sup> [3],丙溴磷在毛豆上残留 MRL 0.5 mg·Kg<sup>-1</sup> [4],欧盟对豆类蔬菜规定丙溴磷 MRL 0.05 mg·Kg<sup>-1</sup> [5],本作物产品未制定限量标准,参照同一药物已制定的蔬菜水果的残留限量值进行判定[6],建议丙溴磷在豇豆上的 MRL 参考结球甘蓝中 MRL 0.5 mg·Kg<sup>-1</sup>。

3) 40%丙溴磷 EC 施用在采收期豇豆上浓度为 100 ml/667 m<sup>2</sup>~300 ml/667 m<sup>2</sup> 兑水 50 公斤喷雾在采收期的豇豆,豇豆的半衰期均  $T_{1/2}$  为 2.4~2.9 d,  $T_{1/2} < 30$  d 属于易降解农药[7],农药降解残留量 ≤ 0.04

mg·Kg<sup>-1</sup> 为 7 d。丙溴磷在豇豆上的 MRL 参考结球甘蓝中 MRL = 0.5 mg·Kg<sup>-1</sup>，试验结果丙溴磷在豇豆农药降解 MRL ≤ 0.04 mg·Kg<sup>-1</sup>，安全间隔期为 7 d。

## 基金项目

三亚市专项科研试制项目(2018KS04)。

## 参考文献

- [1] 袁会珠, 李卫国. 现代农药应用技术图解[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2013: 93.
- [2] 中华人民共和国农业行业标准. NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[Z]. 北京: 中国农业出版社出版, 2008: 12.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[Z]. 北京: 中国标准出版社出版, 2017: 33.
- [4] 王海勤, 郭建辉, 陈丽萍. 毛豆中丙溴磷残留量测定及降解动态分析[J]. 中国农学通报, 2006, 22(7): 121-1124.
- [5] 《豆类贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准》编委会. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留标准(食品卷, 上册) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 447.
- [6] 琼农字[2019]23 号. 海南省农业农村厅关于印发海南省 2019 年农产品质量安全监测工作方案的通知[Z].
- [7] 秦冬梅. 克菌丹 50%可湿性粉剂在草莓与土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1190-1193.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjas@hanspub.org](mailto:hjas@hanspub.org)