

· 研究简报 ·

三唑磷在竹笋中的残留分析与消解动态

杨瑶君^{1,2}, 高立明³, 汪淑芳², 弓加文², 刘超², 李仕贵^{*1}

(1. 四川农业大学, 四川 雅安 625014 2. 乐山师范学院 化学与生命科学学院, 四川 乐山 614004

3. 四川省农药检定所, 成都 610041)

摘要: 运用气相色谱法分析了竹笋中三唑磷的残留量和消解动态, 建立了三唑磷的消解动态方程。竹笋样品经乙腈匀浆、净化后, 在 DB-1701 色谱柱中分离并采用 GC-FPD 分析, 当添加水平为 0.01~0.1 mg/kg 时, 竹笋中三唑磷的平均添加回收率为 94.0%~101.5%, 相对标准偏差在 1.6%~18.2% 之间, 以 3 倍基线噪音作为最小检出限, 得到最小检出量为 5×10^{-12} g, 最低检测浓度为 0.01 mg/kg。田间残留消解试验表明: 竹笋对三唑磷的吸收在施药后 1 d 达到高峰, 之后缓慢下降, 药后 30 d 接近最低检测浓度 0.01 mg/kg, 半衰期为 3.7 d, 消解到 0.01 mg/kg 的时间为药后 30.2 d, 其消解方程 $c_t = 2.7385e^{-0.186t}$ 。建议三唑磷在竹笋上的安全间隔期应大于 21 d。

关键词: 三唑磷; 竹笋; 残留分析; 消解动态

中图分类号: TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)04-0495-04

Residue Analysis and Field Residue Decline Study of Triazophos in Bamboo Shoot

YANG Yao-jun^{1,2}, GAO Li-ming³, WANG Shu-fang², GONG Jia-wen²,
LIU Chao², LI Shi-gui^{*1}

(1. Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan Province, China;

2. Chemistry and Bioscience Department of Leshan Normal College, Leshan 614004, Sichuan Province, China;

3. Institute for the Control of Agrochemicals of Sichuan Province, Chengdu 610041, China)

Abstract Triazophos residues in bamboo shoot were analyzed with gas chromatography (GC-FPD), and the decline equation of triazophos residue in bamboo shoot was established. Bamboo shoot was shattered and extracted with acetonitrile. Then the clean-up solution was injected into DB-1701 chromatogram column and analyzed by GC-FPD. The fortified recovery at level of 0.01~0.1 mg/kg ranged from 94.0%~101.5%, with relative standard deviation of 1.6%~18.2%. The limit of detection of triazophos by the method was 5×10^{-12} g and the limit of quantification for triazophos in bamboo shoot was 0.01 mg/kg. The field residue decline study demonstrated that 1) The absorption of triazophos reaches the highest 1 day after treatment and then the residue declined slowly. After 30 days the residues of triazophos was found to be around the limit of quantification. The half-life of triazophos was 3.7 days in bamboo shoot. 2) The decline equation of the residue of triazophos in bamboo shoot was $c_t = 2.7385e^{-0.186t}$. It's recommended that the pre-harvest interval (PHI) of triazophos on bamboo shoot set to be 21 days.

Key words triazophos; bamboo shoot; residue analysis; field residue decline study

收稿日期: 2008-05-03 修回日期: 2008-09-16

作者简介: 杨瑶君 (1968-), 男, 在读博士, 副教授, 从事林竹主要病虫害防治研究, E-mail: rsyj@126.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 李仕贵 (1965-), 教授, 博士生导师, 从事生物化学与分子生物学研究. 联系电话: 028-82710888 E-mail: lishigui_sc@263.net
基金项目: 乐山市招标项目.

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

竹林虫害日益加重是我国竹林产量低的主要原因之一,尤其是长足大竹象 *Cyrtotrachus bugueti* Guex 一字竹象 *Otidognathus davidis* 等鞘翅目昆虫的为害最为突出。研究发现,竹笋上喷施三唑磷乳油^[1]对防治长足大竹象等害虫具有显著效果。有关三唑磷的残留分析,已报道的检测方法主要有气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、碳酰二咪唑(CDI)活化法及免疫亲和色谱(IAC)技术^[2-6]。陈新焕等用乙酸乙酯振荡提取、活性炭柱净化、气相色谱法测定了茶叶中有机磷农药的残留量^[7]。王扬等研究了三唑磷在泥螺中的残留和消解动态^[8],张水坝等用气相色谱法测定了茶叶中三唑磷的残留^[9],李雪生报道了三唑磷在荔枝及土壤中的残留检测方法^[10],徐莹等分析了水样及生物体中三唑磷的含量^[11],季玉玲等研究了蔬菜中三唑磷残留测试方法^[12]。有关三唑磷在竹笋上的残留和消解动态尚未见研究报道。笔者运用气相色谱法研究了三唑磷在竹笋中的残留和消解动态,以期了解竹笋中三唑磷的残留量、消解时间及安全间隔期。

1 材料与方 法

1.1 供试材料及施药方法

20%三唑磷(triazophos)乳油(浙江新农化工股份有限公司)。试验于2007年8月在乐山师范学院实验竹林进行。待竹笋平均出土40 cm左右时,将20%的三唑磷乳油稀释1 000倍,用卫士牌NS-16型背负式手动喷雾器喷施于竹笋表面,直至竹笋表面开始有药液下滴时止。

1.2 田间试验设计和样品采集

设3个重复小区,每小区67 m²。分别于施药后2 h和1、3、7、12、20、30 d于各小区随机抽样,距笋尖30 cm处用刀横向切断,采集样株上部分30 cm长的竹笋样品装入聚乙烯塑料袋中,24 h内放入-20℃冰箱中密封保存(以未施药的空白竹笋样品作对照)。

1.3 分析方法

1.3.1 药剂和仪器 三唑磷标准品(纯度≥99%,国家农药质量检测中心);乙腈、丙酮、正己烷(色谱纯,Fisher公司);氯化钠(分析纯),于150℃烘箱中烘干4 h于干燥器内保存。

Agilent 7890气相色谱仪,FPD检测器、自动进样器及化学工作站(美国Agilent公司);PL303

天平(Mettler Toledo公司);KL 512型氮吹仪(北京康林科技公司);佛罗里硅土SPE柱(1 000 mg/6 mL,美国Agilent公司);高速匀浆机(FSH-2,江苏金坛市亿通电子有限公司);旋涡振荡器(GL-88B型,江苏海门麒麟医用仪器厂)。

1.3.2 样品提取和净化 将冷冻保存的竹笋切成小块,于匀浆机内捣碎,取其25.00 g置于250 mL三角瓶中,加入10 mL蒸馏水,准确加入50.00 mL乙腈,在高速匀浆机(12 000 r/min)中匀浆2~3 min后过滤,滤液收集到装有6 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,剧烈振荡1 min后于室温下静置10 min,准确移取10.00 mL乙腈溶液,放入具塞试管中,于80℃水浴中加热,用氮气吹至近干,加入2 mL丙酮溶解。在旋涡混合器上混匀,待气相色谱检测。

1.3.3 气相色谱条件 色谱柱为DB-1701柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为氮气,流量1.5 mL/min,氢气流量40 mL/min,空气流量400 mL/min,进样口温度230℃,检测器(FPD)温度250℃;程序升温初始温度120℃,保留2 min,10℃/min升温至240℃,保留8 min,进样量2 μL,不分流^[13]。

1.3.4 线性相关性测定 以丙酮为溶剂,先将三唑磷配制成1 mg/L溶液,再稀释成5个浓度梯度(0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 mg/L),分别进样检测。重复3次,建立线性回归方程。

1.3.5 方法的添加回收率实验 准确添加三唑磷标准溶液于空白竹笋中,分别设3个添加浓度,每浓度设3个重复,振荡混合平衡15 min后,按上述方法测定。

2 结果与分析

2.1 线性范围

由测定结果求得三唑磷线性回归方程为 $Y = 1.0107x - 27.835$,相关系数 $r = 0.9984$,决定系数 $R^2 = 0.9968$ 。

2.2 准确度

在添加水平为0.01~0.1 mg/kg时,竹笋中三唑磷的平均添加回收率为94.0%~101.5%,相对标准偏差(RSD)在1.6%~18.2%之间(见表1),均在允许范围内,符合农药残留分析的要求。三唑磷的气相色谱图见图1~图4。

表 1 三唑磷添加回收率

Table 1 The recovery of triazophos fortified

农药 Pesticide	添加量 Fortified level/(mg /kg)	回收率 Recovery (%)			平均回收率 Average recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3		
三唑磷 triazophos	0.01	122.8	89.6	92.2	101.5	18.2
	0.05	93.4	98.4	98.0	96.6	2.9
	0.1	93.4	92.9	95.7	94.0	1.6

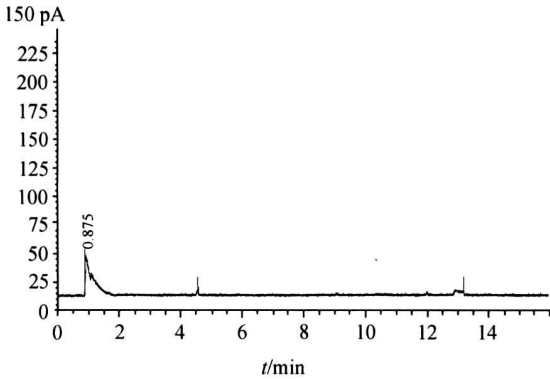


图 1 空白竹笋样品色谱图

Fig. 1 The chromatogram of bamboo shoot sample

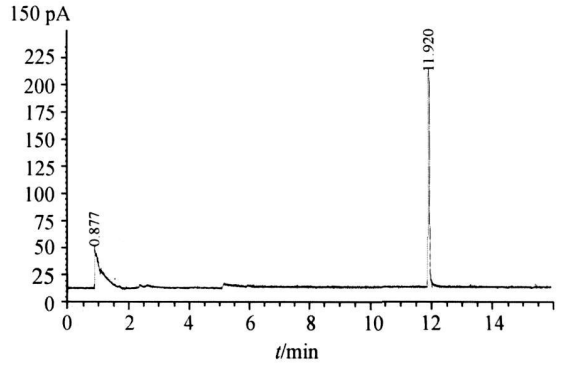


图 2 三唑磷标样色谱图

Fig. 2 The chromatogram of triazophos standard

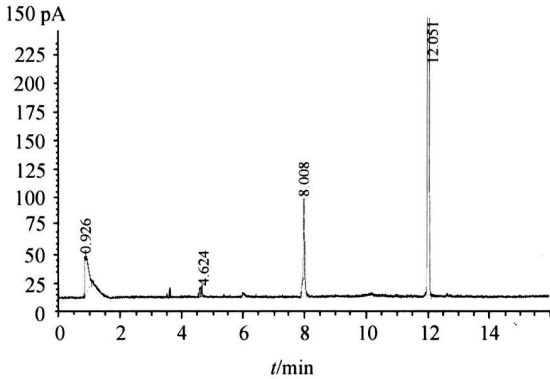


图 3 添加 0.4 mg/kg 三唑磷的竹笋样品色谱图

Fig. 3 The chromatogram of bamboo shoot sample fortified with 0.4 mg/kg triazophos

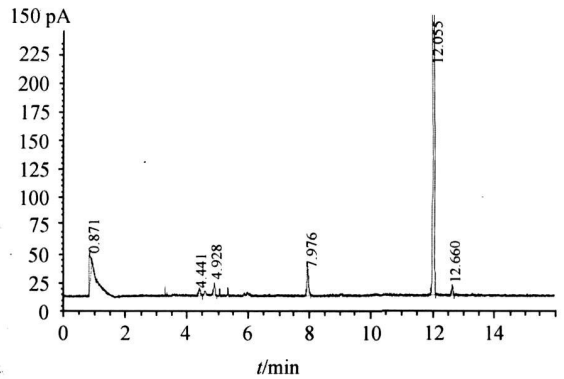


图 4 三唑磷处理竹笋样品色谱图

Fig. 4 The chromatogram of triazophos in treated sample

2.3 精密度和最低检测浓度

竹笋中三唑磷添加回收率变异系数在 1.6% ~ 18.2% 之间, 以 3 倍基线噪音作为其最小检出限 (LOD), 得 LOD 为 5×10^{-12} g, 最低检测浓度 (LOQ) 为 0.01 mg/kg

2.4 田间残留消解动态试验结果

由表 2 可知, 施药后 2 h 三唑磷在竹笋中的残留量为 1.57 mg/kg, 1 d 后达到最大值 2.52 mg/kg, 此后开始下降, 3 d 后消解 9.52%, 7 d 后残留量显著降低, 消解率为 77.78%, 30 d 后消解率达 99.60%。经 SPSS 软件统计, 得到消解方程 $c_t =$

$2.7385e^{-0.186t}$ (图 5), $r = 0.9838$, $R^2 = 0.9678$, 根据消解方程推知, 三唑磷在竹笋上的半衰期 $T_{1/2}$ 为 3.7 d, 残留消解到 0.01 mg/kg 的时间为药后 30.2 d。

3 结论

本研究采用乙腈匀浆提取、运用气相色谱法分析了竹笋中三唑磷的残留和消解动态, 同时应用 SPSS 软件建立了三唑磷的消解动态方程, 方法快速, 灵敏度、准确度和精确度均符合农药残留分析要求, 具有一定的新颖性和实用性。

表 2 竹笋中三唑磷的消解动态

Table 2 Field residue decline of triazophos in bamboo shoot

取样时间 Sampling time/d	残留量 Residue/(mg/kg)	消解率 Decline rate(%)
2 h	1.57	/
1	2.52	/
3	2.28	9.52
7	0.56	77.78
12	0.46	81.75
20	0.08	96.83
30	0.01	99.60

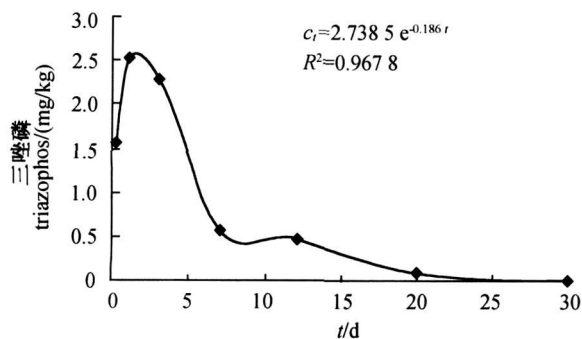


图 5 竹笋中三唑磷消解动态曲线

Fig 5 Field residue decline curve of triazophos in bamboo shoot

三唑磷喷施于竹笋后,部分药液附着在竹笋表面,更多的药液洒落在土壤中,药后 2 h 竹笋表面吸附部分农药,24 h 后通过根吸收,残留量达到最大值。此后,三唑磷开始逐步消解,30 d 后消解率达到 99.60%。竹笋对三唑磷表现为吸附、吸收、聚集和消解的规律。

目前我国尚无竹笋中三唑磷的最大残留限量(MRL)标准,参照国际食品法典委员会制订的农产品农药残留标准(CAC 标准),三唑磷在食用笋中的 MRL 为 0.05 mg/kg 以此为依据,根据本研究中三唑磷的消解动态曲线,建议三唑磷在竹笋上的安全间隔期应大于 21 d。

参考文献:

[1] WANG Zhen-rong(王振荣), LIBU-qing(李布清). Dictionary of Pesticides Product (农药商品大全) [M]. Beijing (北京): China Commercial Press(中国商业出版社), 1998: 72

[2] FRENCH G, VIDAL J L M, PARRILLA P, et al. Resolution of Folpet Procymidone and Triazophos in High-performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection by Using Partial Least Squares Calibration to Cross-sections of Spectrochromatograms [J]. Chromatogr A, 1997, 778: 183-192

[3] GALERA M M, VIDAL J L M, FRENCH A G, et al. Evaluation of Multivariate Length Chromatograms for the Quantification of Mixtures of Pesticides by High-performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection with Multivariate Calibration [J]. J Chromatogr A, 1997, 778: 139-149

[4] BETHELL G S, AYERS J S, HANCOCK W S, et al. A Novel Method of Activation of Cross-linked Agaroses with 1,1'-Carbonyldiimidazole which Gives a Matrix for Affinity Chromatography Devoid of Additional Charged Groups [J]. J Biol Chem, 1979, 254: 2575-2578

[5] LIN K-D, YUAN D X, CHEN M. Kinetic and Products of Photo-fenton Degradation of Triazophos [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(25): 7614-7620

[6] WEI Lin-hong(韦林洪), WANG Lian(王莲), LIU Shu-zhao(刘曙照). 稻米中三唑磷残留免疫亲和色谱-高效液相色谱分析 [J]. Scientia Agricultura Sinica (中国农业科学), 2006, 39(5): 941-946

[7] CHEN Xin-huan(陈新焕), HUANG Zhi-qiang(黄志强). 气相色谱法测定茶叶中甲胺磷残留量 [J]. Chinese J Anal Lab (分析实验室), 2001, 20(1): 99

[8] WANG Yang(王扬), WANG Guo-liang(王国良), YU Hong(於宏). 三唑磷在养殖泥螺中的残留及消解动态 [J]. Donghai Marine Science (东海海洋), 2004, 22(2): 35-39

[9] ZHANG Shui-ba(张水坝), YI Jun(易军), YE Jiang-lei(叶江雷), et al. 气相色谱法测定茶叶中的噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷及三唑磷残留 [J]. Chinese J Chromatogr (色谱), 2004, 22(2): 154-157

[10] LI Xue-sheng(李雪生), TANG Hui-hua(谭辉华), HUANG Hui-ye(黄辉晔), et al. 三唑磷在荔枝及土壤中残留检测方法研究 [J]. Southwest China J Agric Sci (西南农业学报), 2004, 17(3): 334-336

[11] XU Ying(徐莹). 水样及生物体中三唑磷的测定 [J]. Environmental Monitoring in China (中国环境监测), 2003, 19(6): 14-15

[12] JI Yu-ling(季玉玲), LIN Guo-qing(林国庆), ZHOU Da-biao(周达彪), et al. 蔬菜中三唑磷残留测试方法研究 [J]. Pesticides (农药), 1997, 36(7): 30-31

[13] LI Xiu-jie(李秀杰), JIANG Min-yi(姜敏怡). 三唑磷的气相色谱分析 [J]. Pesticides (农药), 1997, 36(10): 32

(Ed JIN SH)