

三乙磷酸铝在烟叶及土壤中的降解规律研究

孙惠青¹, 杨云高², 徐广军¹, 曹爱华¹, 司西高³, 王怡宏³, 王春生³,
李义强^{1*}, 徐金丽¹, 杨清林⁴

(1. 中国农业科学院烟草研究所, 青岛 266101; 2. 四川省烟草公司凉山州公司会东县烟草营销部, 四川 会东 615200;
3. 山东日照烟草有限公司, 山东 日照 262300; 4. 山东中烟工业公司, 济南 250013)

摘 要: 烟叶及土壤中残留的农药三乙磷酸铝, 经碱解生成乙醇气体, 以叔丁醇做内标, 顶空进样, 气相色谱(FID)测定乙醇含量, 据三乙磷酸铝对乙醇的转化率, 推知三乙磷酸铝残留量。结果表明, 三乙磷酸铝在烟叶和土壤中平均添加回收率超过 84.0%, 相对标准偏差小于 8.50%, 方法最低检出浓度鲜烟叶和土壤中 0.01 mg/kg, 干烟叶中 0.05 mg/kg; 在烟叶中消解速率较快, 半衰期 2.44~3.14 d, 在土壤中消解速率相对较慢, 半衰期 6.20~8.98 d; 最后一次施药后 21 d, 三乙磷酸铝最终残留量在烟叶中低于 0.68 mg/kg, 在土壤中低于 0.31 mg/kg。方法灵敏度和添加回收率符合农药残留分析要求。

关键词: 三乙磷酸铝; 叔丁醇; 乙醇; 气相色谱; 烟草

中图分类号: S435.72

文章编号: 1007-5119(2010)02-0059-04

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5119.2010.02.014

Degradation of Phosethy-Al in Tobacco Leaves and Soils

SUN Huiqing¹, YANG Yungao², XU Guangjun¹, CAO Aihua¹, SI Xigao³, WANG Yihong³, WANG Chunsheng³,
LI Yiqiang^{1*}, XU Jinli¹, YANG Qinglin⁴

(1. Tobacco Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qingdao 266101, China; 2. Liangshan Branch of Sichuan Tobacco Company, Huidong, Sichuan 615200; 3. Rizhao Tobacco Company Limited, Rizhao, Shandong 262300, China; 4. China Tobacco Shandong Industrial Corporation, Jinan 250013, China)

Abstract: Phosethy-Al residues in tobacco leaves and soils were analyzed by Gas Chromatography (FID). In this method residues of phosethy-Al transformed into ethanol gas in alkali liquid, the content of ethanol in FID was determined with tert-butyl alcohol as inner demarcate, then the content of phosethy-Al was calculated according to the content of ethanol. Results showed that the fortified recovery in leaves and soils was above 84.0% and relative standard deviation was under 8.50%. The minimum residue in fresh leaves, soils and dry leaves were 0.01, 0.01 and 0.05 mg/kg, respectively. The half life in leaves and soils ranged in 2.44-3.14 days and 6.20-8.98 days, respectively. The ultimate residue in leaves was lower than 0.68 mg/kg, and in soils was lower than 0.31 mg/kg, which could fulfill the residue analysis requirement.

Keywords: phosethy-Al; tert-butyl alcohol; ethly alcohol; gas chromatography; tobacco

三乙磷酸铝(Phosethy-Al)即乙磷铝, 属有机磷类内吸性低毒杀菌剂, 对霜霉属、疫霉属等藻菌引起的病害有防效, 常用于防治黄瓜霜霉病、大白菜霜霉病、球茎甘蓝霜霉病、番茄早疫病、烟草黑胫病、棉花疫病等。三乙磷酸铝的分析方法, 报道较少, 较多用重氮甲烷甲基化法, 或用碘量滴定法: 赖丰英等报道用滴定法测定混剂中三乙磷酸铝含量^[1], 这两种方法操作复杂, 过程要求严格, 在做

痕量分析时, 误差较大; 王雪等报道用离子色谱法, 通过测定电离后乙基磷酸根来计算原药中三乙磷酸铝含量^[2]; 丁宁等也用离子色谱法对三乙磷酸铝进行了常量和痕量分析^[3]; 范志先等报道用顶空进样法测定三乙磷酸铝和代森锰锌混剂^[4]; 目前未见烟草上三乙磷酸铝残留检测分析方面的文献报道。笔者经过试验, 考虑烟叶内在成分的复杂性, 确定用顶空气相色谱法对烟叶及土壤中三乙磷酸铝进

行残留分析。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器 气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(FID), Agilent6890N; 千分之一电子天平, SHIMADZU-UW420H; 万分之一电子天平, ER-182A; 恒温水浴箱(天津泰斯特仪器有限公司)。

1.1.2 试剂 乙醇、叔丁醇、氢氧化钠等均为分析纯(A.R.); 三乙磷酸铝标准品, 纯度 86.0%, 德国 Dr.E 公司购买; 氢氧化钠溶液 2 mol/L; 叔丁醇内标溶液, 0.2 g 叔丁醇, 用 2 mol/L 氢氧化钠溶液定容 1 000 mL。

1.1.3 供试材料 三乙磷酸铝标准品, 纯度 86.0%, 德国 Dr. E 公司提供; 三乙磷酸铝标准品母液的配制: 称取 86.0%三乙磷酸铝标准品 0.011 6 g, 以水溶解并定容至 100 mL, 每毫升母液中含三乙磷酸铝 100 μ g; 供试农药, 80%三乙磷酸铝可分散粒剂, 江苏金坛市兴达化工厂提供。

烟草品种: 山东为中烟 100, 湖南为云烟 87。

1.2 方法

1.2.1 田间试验设计 最终残留试验设计两个剂量: 高剂量 600 g/667m², 低剂量 400 g/667m², 两剂量分别施药 3 次、4 次, 施药间隔期 7 d; 消解动态试验 800 g/667m² 制剂用量施药 1 次。用水量 50 kg/667m², 小区面积 30 m², 每处理重复 3 次, 以等量清水做空白对照^[5]。根据试验设计和山东、云南的气候及烤烟长势, 确定第 1 次施药时间分别为 2008 年 7 月 10 日和 7 月 6 日。

1.2.2 样品中三乙磷酸铝农药的提取 称取烟叶样品 10.0 g 于 250 mL 反应瓶中, 加入 50 mL 2mol/L 的内标叔丁醇-氢氧化钠溶液, 塞紧翻口胶塞, 再用聚四氟乙烯生料带缠绕以防漏气。反应瓶置于 80 $^{\circ}$ C 水温下水浴加热, 每隔 15 min 摇动反应瓶 1 次, 2 h 后抽取顶空气体, 气相色谱(FID 检测器)测定。

1.2.3 分析测定 气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(FID), Agilent6890N; 色谱柱: 熔融石英毛细管柱 HP-FFAP(50 m $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.30 μ m); 检测条件: 进样口温度 160 $^{\circ}$ C, 检测器温度 200 $^{\circ}$ C, 柱

温 90 $^{\circ}$ C。

1.2.4 结果计算 内标-峰面积法定量。样本中残留的三乙磷酸铝, 碱解生成乙醇的产率为 39.03%, 通过叔丁醇内标标定乙醇含量, 最终确定样本中三乙磷酸铝残留量。计算公式如下^[6]:

$$R = \frac{C_1 \times V_1 \times P_2 \times V_2}{V_3 \times P_1 \times W}$$

上式中, R —样品中乙醇含量(mg/kg); C_1 —标准溶液浓度(mg/L); V_1 —标准溶液反应气体进样体积(μ L); V_2 —样品溶液最终定容体积(mL); V_3 —样品溶液反应气体进样体积(μ L); P_1 —标准溶液中乙醇峰面积/内标物峰面积; P_2 —样品溶液中乙醇峰面积/内标物峰面积; W —样品称取质量(g)。

2 结果

2.1 方法检测限

上述气相色谱检测条件下, 检测器对三乙磷酸铝(乙醇)最小检出量为 7.1×10^{-10} g; 上述样品提取方法和检测条件下, 测得三乙磷酸铝(乙醇)最低检出浓度鲜烟叶和土壤中为 0.01 mg/kg, 干烟叶中为 0.05 mg/kg。

2.2 标准曲线

取一定量三乙磷酸铝标准品母液, 配置成浓度分别为 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10.0 mg/L 的标准曲线工作液, 经反应后抽取反应瓶顶空气体, 以乙醇气体理论进样量(ng)为横坐标, 对应气相色谱测定峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 其一元线性回归方程为 $y = 2.632\ 92 + 139.158x$, 相关系数为 $r = 0.999\ 77$ (图 1)。

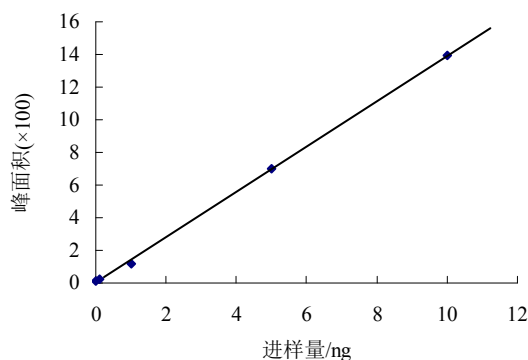


图 1 标准曲线
Fig. 1 Standard curve

2.3 添加回收率试验

鲜、干烟叶和土壤空白样品，分别添加 2 个不同浓度的三乙膦酸铝标准品内标混合溶液，每个浓度重复 5 次，按上述方法碱解、检测。结果表明，

三乙膦酸铝平均回收率 84.40%~95.54%，相对标准偏差 1.90%~8.20%，回收率和相对标准偏差均符合农药残留试验的要求(表 1)。

表 1 方法添加回收率试验结果
Table 1 Recovery of the method under the conditions of different addition levels

样本	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5		
鲜叶	1.00	86.5	87.2	82.3	85.8	84.9	85.34	1.90
	0.01	81.8	84.1	83.6	86.7	85.8	84.40	1.92
干叶	1.00	105.5	88.9	101.8	90.6	87.5	94.86	8.20
	0.05	96.4	90.2	92.0	98.2	100.9	95.54	4.40
土壤	1.00	83.6	88.7	92.2	97.8	90.3	90.52	5.17
	0.01	90.7	85.2	89.8	88.6	92.1	89.28	2.61

2.4 三乙膦酸铝在烟叶和土壤中的消解动态

图 2 为三乙膦酸铝在烟叶和土壤中的消解动态曲线。烟叶中三乙膦酸铝的 1 h 原始沉积量为 29.73~117.19 mg/kg，5 d 时消解率超过 50%，21 d 时消解率超过 90%，消解方程分别为 $C_T=20.1896e^{-0.10044T}$ ， $C_T=83.437e^{-0.14499T}$ ，半衰期 2.44~3.14 d；土壤中 1 h 原始沉积量为 3.31~10.26 mg/kg，7 d 消解率接近或超过 50%，14 d 时消解率全部超过 50%，35 d 消解率超过 90%，其消解方程分别为 $C_T=3.14803e^{-0.07156T}$ ， $C_T=9.076e^{-0.09198T}$ ，半衰期为 6.20~8.98 d。

2.5 三乙膦酸铝在烟叶和土壤中的最终残留分析

以推荐高剂量的 1.5 倍剂量(600 g/667 m²)施药，三乙膦酸铝在烟叶中最终残留量 ND~28.77 mg/kg，在土壤中最终残留量 0.10~6.40 mg/kg；以

推荐高剂量(400 g/667 m²)施药，三乙膦酸铝在烟叶中的最终残留量为 ND~10.24 mg/kg，在土壤中最终残留量为 ND~2.78 mg/kg(表 2)。

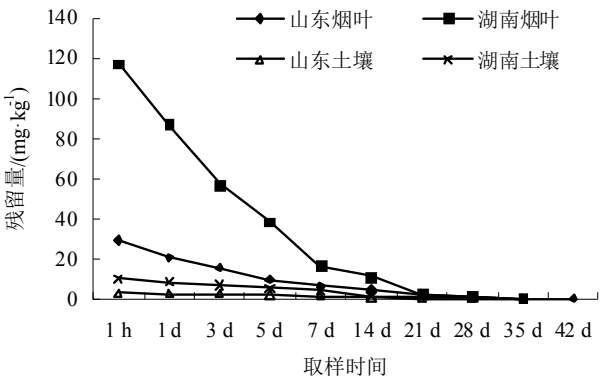


图 2 三乙膦酸铝在烟叶和土壤中的消解动态
Fig. 2 Degradation of phosethy-Al in tobacco leaves and soils

表 2 80%三乙膦酸铝可分散粒剂在烟叶和土壤中的最终残留量
Table 2 Final residues of phosethy-Al in tobacco leaves and soils

施药量/(g·667 m ²)	施药次数	采收时间/d	烟叶残留量/(mg·kg ⁻¹)		土壤残留量/(mg·kg ⁻¹)	
			山东	湖南	山东	湖南
400	3	7	4.88	2.31	0.53	1.01
		14	0.67	1.21	0.20	0.36
		21	ND	ND	0.05	ND
	4	7	8.20	10.24	1.47	2.78
		14	0.88	1.31	0.23	0.40
		21	ND	0.59	0.08	0.17
600	3	7	10.38	10.43	2.85	3.69
		14	0.98	1.54	0.30	0.49
		21	ND	0.61	0.10	0.20
	4	7	10.42	28.77	3.80	6.40
		14	2.32	2.08	0.37	0.59
		21	0.56	0.69	0.17	0.31
CK	—	—	ND	ND	ND	ND

注：ND 残留量小于方法最低检出浓度。

3 讨 论

80%三乙磷酸铝可分散粒剂在烟叶和土壤中消解速率差异较大。5 d 时烟叶中三乙磷酸铝消解率已超过 50%，21 d 时消解率全部超过 90%；而土壤中三乙磷酸铝消解速率相对较慢，在 7 d 时消解率只有 1 个数据超过 50%，14 d 时消解率全部超过 50%，35 d 时消解超过 90%。试验结果比较显示，整个试验过程，三乙磷酸铝在烟叶中消解速率大于土壤中，消解曲线呈递减趋势。

在消解动态试验中，烟叶和土壤中 1 h 原始沉积量湖南与山东数据差异较大，可能为烟叶面积大小和土壤对农药吸附渗透性不同所致，此外，两地的农事操作及施药习惯，也是导致两地消解动态试验 1 h 原始沉积量差异较大的原因。

烟叶面积大，表面褶皱多，具粘性，且下部叶片较上部叶片大，施药不均匀或药液兑水多，上部叶片药滴容易滴落至下部叶片，在下部叶片的褶皱处形成积液，导致农药残留量突高。喷雾器性能的优劣，也直接影响土壤中农药分析结果：喷雾效果好，土壤中农药分布均匀；喷雾时若形成大的药滴滴落土壤表面，也会导致农药残留量突高，直接影响残留试验数据准确性。因此，建立标准的农药残留试验模式，规范操作方式和器械，对保证试验数据准确性至关重要。

采用顶空气相色谱法，气体进样，杂质干扰少，乙醇峰和内标物叔丁醇分离度好，特别适合于烟叶等内在成分复杂的样品分析。三乙磷酸铝易溶于水，难溶于有机溶剂，常规的前处理和检测方法，难以施行，顶空进样法，通过测定三乙磷酸铝的碱解产物乙醇含量，从而推知三乙磷酸铝残留量，不失为简便有效的方法，其灵敏度和精确度均符合农药残留分析要求，可用于三乙磷酸铝的农残分析。

参考文献

- [1] 赖丰英,周微. 农药混剂中三乙磷酸铝含量测定方法的探讨[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(11): 39-41.
- [2] 王雪,朱岩,张嘉捷. 离子色谱法同时测定三(乙基磷酸)铝原药纯度及各杂质离子的含量[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2009, 36(2): 180-182.
- [3] 丁宁,范志先,葛海英,等. 三乙磷酸铝的纯化与离子色谱分析[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2008, 29(3): 200-203.
- [4] 范志先,宋述尧,马凡如,等. 三乙磷酸铝及其与代森锰锌混剂的顶空气相色谱分析方法[J]. 色谱, 1993, 11(5): 285-287.
- [5] 中华人民共和国农业部. NY-T 788-2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 2-5.
- [6] 李本昌. 农药残留量实用检测方法手册(第 1 卷) [M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 1995: 32-33.

(责任编辑 王 颖)