

施用三乙磷酸铝后铝在 黄瓜及叶片上的残留分析与评价

范志先^{*}, 丁 宁, 赵文英, 贾淑敏, 王树娟

(青岛科技大学化工学院, 青岛 266042)

摘 要: 建立了湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法测定黄瓜及其叶片上铝的背景含量及其施用三乙磷酸铝后铝的最终残留量。方法线性范围为 $10 \sim 400 \mu\text{g/L}$, $r=0.9916$, 检出限为 $62.4 \mu\text{g}$ 。黄瓜中铝的添加回收率为 $92.1\% \sim 98.7\%$, RSD 为 $4.8\% \sim 5.1\%$; 黄瓜叶片中铝的添加回收率为 $89.0\% \sim 100.1\%$, RSD 为 $14\% \sim 18\%$, 方法的准确度和精密度均符合痕量分析要求。结果表明, 施用三乙磷酸铝后黄瓜上铝的残留量低于参照的限量标准 ($< 100 \text{ mg/kg}$); 黄瓜叶片上的铝积累较明显, 与施药剂量和施药次数有一定的相关性。

关键词: 三乙磷酸铝; 铝; 黄瓜; 残留分析

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2009)08-113-03

三乙磷酸铝是一种常用的杀菌剂, 防治作物病害时可能对食品造成铝污染。黄瓜是一种人们普遍喜爱的蔬菜, 施用三乙磷酸铝后黄瓜上铝含量的测定尚未见报道。为了保证食用黄瓜安全, 有必要对黄瓜及其叶片上铝残留量进行分析测定。本文建立了石墨炉原子吸收光谱测定黄瓜及其叶片上铝含量的方法, 并对黄瓜及其叶片上铝的最终残留量进行了测定和评价。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AA 7003 原子吸收光谱仪, 配备石墨炉原子化器, AA 70032 数据处理工作站(北京东西电子); 铝空心阴极灯; 热解涂层石墨管。高速组织捣碎机; 菲尼根手动进样器 ($5 \sim 50 \mu\text{L}$)。

HNO_3 , HClO_4 , HCl 均为优级纯; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: 99%, 优级纯; GBW(E)080219 7001 Al 标准储备液: 100 mg/L (国家标准物质研究中心); 二级水。实验所用的各种玻璃器皿均用 HNO_3 (1+4) 溶液浸泡 48 h 后, 先用三级水冲洗, 再用二级水冲洗 3 次, 烘干备用。80% 三乙磷酸铝可湿性粉剂(山东大成农药公司)。

1.2 仪器工作条件

分析线波长: 309.27 nm ; 狭缝: 0.2 nm ; 灯电流: 5 mA ; 高纯氩 (99.999%) 流量: 外气路 2 L/min , 内气路 0.2 L/min (原子化时停气); 进样量: $20 \mu\text{L}$; 峰面积定量; 标准曲线法计算。石墨炉升温程序见表 1。

1.3 黄瓜样品

在长春试验点大棚黄瓜试验小区, 依据农药残留试验准则要求, 完成田间试验设计, 对样品进行采集、包装、贮藏、运输^[1]。

1.4 样品前处理

分别称取 100 g 黄瓜或 30 g 黄瓜叶片样品(精确至 0.02 g) 于高速组织捣碎缸中加入 80 mL 二级水, 匀浆, 用二级水转移到烧杯中, 在烘箱 (120°C) 中烘 12 h , 冷却, 称重, 计算干燥减量。分别称取 0.1 g (精确至 0.0002 g) 的黄瓜或黄瓜叶片干样于 100 mL 三角烧瓶中, 加入 5 mL $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (4+1) 混合液, 在电热板上加热至白烟冒尽, 冷却, 加入 5 mL 二级水再蒸至白烟冒尽, 冷却, 加入 10 mL HCl 溶液溶解, 转移到 100 mL 容量瓶中, 加入 0.5 mL 50 g/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 以水

^{*} 收稿日期: 2008-08-21; 修订日期: 2008-11-01

作者简介: 范志先 (1957-), 男, 教授; E-mail: fanzx@qust.edu.cn

定容。同时做空白试验。

表 1 石墨炉升温程序
Tab. 1 Graphite oven temperature programming

步骤	名称	起始温度/℃	终止温度/℃	t/s	内气路氩气流速/(L/min)
1	干燥	40	120	50	0.2
2	干燥	120	120	20	0.2
3	灰化	120	400	15	0.2
4	灰化	400	400	10	0.2
5	灰化	400	400	15	0
6	原子化	2700	2700	4	0
7	清除	2900	2900	3	0.2
8	冷却	—	—	120	0.2

1.5 标准曲线

分别移取 0.01、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40 mL Al 标准储备液于 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.5 mL 50 g/L Mg(NO₃)₂ 溶液。用 HCl (1+99) 溶液定容至 100 mL，配制成 10、50、100、200、300、400 μg/L Al 标准工作溶液，按 1.2 分析条件测定。

1.6 加标回收试验

取未施药的黄瓜样品进行铝添加回收试验，添加设 10、50 mg/kg 2 个水平。取未施药的黄瓜叶片样品进行铝添加回收试验，添加设 100、500 mg/kg 2 个水平。每个添加均 5 次重复，同时测定未施药的黄瓜及叶片样品中铝的含量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线及检出限

当标准溶液在 10~400 μg/L Al 时，标准曲线方程为 $Y=0.0521+0.0014\rho$ ， $r=0.9916$ ，表明线性关系良好；对空白溶液 10 次重复测定计算得检出限为 62.4 pg。

2.2 回收率及精密度

在未施药的黄瓜及叶片样品中分别添加两个浓度的铝标准溶液，回收率及精密度测定结果见表 2。表中数据表明该方法的准确度和精密度均符合痕量分析要求。

表 2 铝在黄瓜及叶片上的添加回收试验结果
Tab. 2 The recoveries of aluminium in cucumbers and leaves

样品	添加水平 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)				回收率 /%			平均回收率 /%	RSD /%
黄瓜	10	9.56	10.65	9.84	9.32	95.6	106.5	98.4	98.7	5.1
		9.97				93.2	99.7			
	50	46.8	42.5	45.6	47.3	93.6	85.0	91.1	92.1	4.8
		48.19				94.5	96.4			
黄瓜叶片	100	88.06	76.75	107.1		88.1	76.8	107.1	89.0	18
		70.8	102.2			70.8	102.2			
	500	483.5	391.5	545.5		96.7	78.3	109.1	100.1	14
		572.6	510.5			114.5	102.1			

2.3 最终残留量测定结果

施用 80%三乙膦酸铝 WP，施药剂量设 2 个水

平，推荐剂量 0.282 g/m² 和高剂量 0.564 g/m² (均为有效成分)。在黄瓜收获期施药 1 d、3 d 后采集

黄瓜样品, 施药 7 d 后采集黄瓜叶片样品, 分别进行测定, 铝在黄瓜及其叶片上的最终残留量测定结果见表 3。综合分析测定数据可知, 由于黄瓜生长的稀释作用和铝离子本身的性质决定, 三乙膦酸铝中的铝在黄瓜上的累积不显著。黄瓜取样间隔 1 d 与 3 d 的试验数据相比反常, 分析产生这种情况的原因主要是来自小区采样, 其次为样品制备和测定误差, 但也不完全排除可能有一个低水

平的累积。由于目前尚未确立黄瓜中铝的最大限量值, 所以参照相关限量标准 ($< 100 \text{ mg/kg}$)^[2,3], 建议施用三乙膦酸铝防治黄瓜霜霉病, 从铝的角度考虑, 施药剂量为 0.282 g/m^2 , 整个栽培季节最多施药 3 次, 安全间隔期至少 1 d。三乙膦酸铝中的铝在黄瓜叶片上的积累与施药次数和剂量有明显相关性, 这与喷药部位主要为黄瓜叶片, 以及叶片表面积较大, 含水量较低有关。

表 3 铝在黄瓜及叶片上的最终残留量测定结果

Tab. 3 Determination results of the final residues of aluminium in cucumbers and leaves

样品	样品中铝背景值 (mg/kg)	施药剂量 (g/m ²)	取样间隔时间 /d	平均残留量/(mg/kg)	
				施药 2 次	施药 3 次
黄瓜	6.8	0.282	1	6.59	5.49
			3	7.60	6.03
		0.564	1	6.98	7.17
			3	9.04	9.35
黄瓜叶片	201.6	0.282	7	197.2	229.2
		0.564	7	301.6	339.5

参考文献

[1] CN NY/T 788-2004 农药残留试验准则

[2] CN GB 15202-2003 面制品中铝限量

[3] Stephen G, Capar William R, Mindak, John Cheng. Anal Bioanal Chem, 2007, 389(1): 159

Residue analysis and evaluation of aluminium in cucumbers and leaves applied with fosetyl-aluminium

FAN Zhi-xian*, DING Ning, ZHAO Wen-ying, JIA Shu-min and WANG Shu-juan (College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042), Fenxi Shiyanshi, 2009, 28(8): 113 ~ 115

Abstract: A method was established to determine the background content and the final residues of aluminium in cucumbers and the leaves after applied with fosetyl-aluminium by wet digestion-graphite oven atomic absorption spectrometry. The linear range was $10 \sim 400 \mu\text{g/L}$, and the correlation coefficient r was 0.9916. The LOD of aluminium was $62.4 \mu\text{g}$. The recoveries of aluminium determined in cucumbers were $92.1\% \sim 98.7\%$ with RSDs of $4.8\% \sim 5.1\%$ and the recoveries of aluminium determined in the leaves were $89.0\% \sim 100.1\%$ with RSDs of $14\% \sim 18\%$. The accuracy and the precision of the method satisfied the trace analysis requirements. The results of determination showed that the accumulation of aluminium from fosetyl-aluminium in cucumbers was lower than the reference restrained standard ($< 100 \text{ mg/kg}$), but in cucumber leaves it was obvious, which was related to the doses and times of pesticide application.

Keywords: Fosetyl-Al; Aluminium; Cucumber; Residue analysis