

3 种菊酯类杀虫剂从烟丝到卷烟主流烟气的转移率研究

杨燕¹, 邹泉², 赵云川², 魏步建³, 侯英¹, 武凯¹, 赵剑¹, 凌琳¹, 徐文浩¹ (1. 云南同创检测技术股份有限公司, 云南昆明 650106; 2. 红塔烟草(集团)有限责任公司, 云南玉溪 653100; 3. 厦门烟草工业有限责任公司, 福建厦门 361022)

摘要 [目的] 系统地研究对比 3 种拟除虫菊酯类杀虫剂在烟丝、卷烟、卷烟主流烟气中的转移情况。[方法] 研究了不同浓度的 3 种拟除虫菊酯类杀虫剂(氯菊酯、氟氯氰菊酯和顺式氯氰菊酯)从烟丝到卷烟再到卷烟主流烟气的转移率情况, 并建立转移模型。[结果] 试验表明, 不同浓度的 3 种杀虫剂从烟丝到卷烟的过程中转移率较高, 在 99% 以上; 而从烟丝或卷烟转移到卷烟主流烟气的比例很低, 在 0~9.78%, 平均转移率最高的是氟氯氰菊酯, 其次是顺式氯氰菊酯, 转移率最小的是氯菊酯。经过 8 个验证样品对所建立的转移模型的验证试验表明, 通过转移模型所计算出来的含量结果与通过试验方法得到的检测结果之间的相对偏差均在 10% 以下, 表明所建立的转移模型具有良好的准确性和可靠性。[结论] 研究可为烟叶生产中杀虫剂的选择提供参考依据。

关键词 拟除虫菊酯; 烟丝; 卷烟; 卷烟主流烟气; 转移率

中图分类号 S482.3⁺5 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)36-104-03

Study on the Transferring of Three Pyrethroids Residues in Tobacco to the Mainstream Smoke

YANG Yan¹, ZOU Quan², ZHAO Yun-chuan² et al (1. Yunnan Tongchuang Technology Analysis Co. Ltd., Kunming, Yunnan 650106; 2. Yuxi Cigarette Factory Hongta Group, Yuxi, Yunnan 653100)

Abstract [Objective] The transfer situation of three pyrethroids in cut tobacco, tobacco and mainstream smoke was studied. [Method] Three pyrethroids (permethrin, cyfluthrin and cypermethrin) residues transferred from tobacco to cigarette and cigarette to mainstream smoke were studied, the transfer model was established. [Result] The result showed that transfer rate from tobacco to cigarette of each pesticide with different concentrations was particularly high, more than 99%, while from cigarette to mainstream smoke, it was low, between 0-9.78%, the highest of average transfer rate is cyfluthrin, followed by cypermethrin, the smallest is permethrin. Method validation experiment of eight samples for establishing transfer model showed, compared with contents calculated by previously established transfer model, the relative deviation of the result was below 10%, which proves the transfer model established in this paper has good accuracy and reliability. [Conclusion] The study can provide reference basis for selection of insecticide in tobacco production.

Key words Pyrethroids; Cut tobacco; Cigarette; Mainstream smoke; Transfer rate

近年来,随着人们健康意识的不断增强,卷烟吸食安全性受到越来越广泛的关注。卷烟作为一种特殊的消费品,人们是通过抽吸卷烟燃烧所产生的烟气而不是直接取食烟叶来进行消费的,如果烟叶中的农药残留没有被完全燃烧分解,其中少部分随主流烟气进入人体血液循环可能存在潜在危害^[1-3]。拟除虫菊酯是一类在蔬菜水果、茶叶、烟草等方面具有广泛应用的广谱性杀虫剂,具有高效、低毒、低残留等优点^[4],是目前仅次于有机磷、氨基甲酸酯的一类杀虫剂。目前对卷烟制品农残方面的研究已经从烟叶农残逐步深入到卷烟主流烟气中的农残检测^[5-11],也有部分针对从烟叶到卷烟烟气农残和重金属的相关报道^[12-15],但针对不同浓度的 3 种拟除虫菊酯类杀虫剂在烟丝→卷烟→卷烟主流烟气中的转移情况进行系统研究对比,并建立转移模型的研究未见报道。因此,笔者对此方面进行试验研究,以期对卷烟产品的吸食安全性提供参考。

1 材料与与方法

1.1 材料

1.1.1 主要药剂与原料。供试药剂:1:20 列喜镇(有效成分:氯菊酯)、杀飞克(有效成分:氟氯氰菊酯)和 1:50 顺式氯氰菊酯(有效成分:顺式氯氰菊酯)。原料:某品牌烟丝、某品牌烟管、手工打烟机,云南红塔烟草(集团)有限责任公司。

1.1.2 主要仪器与试剂。主要仪器:Agilent 6890N/5973N 气

相色谱/质谱仪(Agilent),美国;超声清洗机、R-3000 旋转蒸发仪,瑞士 BUCHI 公司;AB204-S 分析天平(感量 0.000 1 g),美国 Mettler Toledo 公司;微孔滤膜(0.2 μm, φ25 mm),天津市腾达过滤器件厂;C₁₈ 固相萃取柱(6 ml × 500 mg),美国 Agilent 公司。主要试剂:正己烷(HPLC)、丙酮(HPLC)、乙腈(HPLC),迪马公司;氯化钠(GR)、无水硫酸钠(GR),天津市光复精细化工研究所;二次蒸馏水,昆明市物理研究所。

1.2 GC/MSD 分析条件 毛细管柱:HP-5 MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度:240 °C,载气:He,流速:1 ml/min,GC-MS 接口温度:280 °C,升温程序:70 °C(保持 1 min)→15 °C/min 到 220 °C→2 °C/min 到 250 °C→1 °C/min 到 270 °C(保持 10 min),离子源:EI 源,电子能量:70 eV,扫描范围:35~455 amu,数据采集方式:SIM。

1.3 方法

1.3.1 样品的制备。将 3 种药剂分别配制 6 个浓度梯度:0.1 倍 MRL、0.5 倍 MRL、0.8 倍 MRL、1.0 倍 MRL、2.0 倍 MRL 和 5.0 倍 MRL(MRL 为中国烟草总公司企业标准所规定的该药剂的药效成分在烟叶中的最高残留限量),将这些不同浓度梯度杀虫剂分别喷洒在某品牌烟丝中,并将其中一部分烟丝卷制成卷烟,平衡 48 h 分别测定烟丝和卷烟中杀虫剂的残留量(每个浓度平行测定 3 次)。

手工卷制的卷烟样品制备后按照 GB/T 16447-2004 要求平衡 48 h 后,待分析。

1.3.2 样品的前处理。烟丝和卷烟样品的处理:按照 YC/T405.2-2011《烟草及烟草制品 多种农药残留量的测定 第 2 部分:有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定 气相色谱法》

基金项目 国家烟草专卖局标准项目(2014B023)。

作者简介 杨燕(1980-),女,云南晋宁人,高级工程师,硕士,从事烟草化学研究。

收稿日期 2015-11-27

对烟丝及卷烟样品进行前处理。

烟气样品的处理:按照《卷烟常规分析用吸烟机测定总颗粒物 and 焦油》(GB/T 19609 - 2004)测定卷烟的总颗粒物,并参照标准方法^[5]进行卷烟主流烟气中的杀虫剂含量的

测定。

2 结果与分析

3种杀虫剂在烟丝、卷烟及烟气中的3次测定的平均结果见表1。

表1 烟丝、卷烟及烟气中3种杀虫剂含量的测定结果

杀虫剂	烟丝中含量 mg/kg	卷烟中含量 mg/kg	烟气中含量 μg/kg	烟丝到 卷烟的 转移率//%	烟丝到卷 烟的平均 转移率//%	烟丝到 烟气的 转移率//%	烟丝到烟 气的平均 转移率//%	卷烟到 烟气的 转移率//%	卷烟到烟 气的平均 转移率//%
氯菊酯	0.068	0.067	ND	98.53	99.36	0	0.95	0	0.96
	0.291	0.290	1.667	99.83		0.57		0.58	
	0.435	0.430	2.916	98.85		0.67		0.68	
	0.557	0.555	4.083	99.64		0.73		0.74	
	2.847	2.846	79.160	99.97		2.78		2.78	
氟氯氰菊酯	0.106	0.105	ND	99.06	99.61	0	6.83	0	6.85
	0.280	0.280	12.500	100.00		4.46		4.46	
	0.339	0.337	23.330	99.41		6.88		6.92	
	0.359	0.358	35.000	99.72		9.75		9.78	
	1.361	1.359	84.650	99.85		6.22		6.23	
顺式氯氰菊酯	0.609	0.608	ND	99.84	99.89	0	2.80	0	2.81
	1.921	1.920	35.500	99.95		1.85		1.85	
	2.139	2.138	64.200	99.98		3.00		3.00	
	3.401	3.390	124.200	99.68		3.65		3.67	
	16.354	16.350	443.000	99.98		2.71		2.71	

注:表中数据为3次平行测定的平均值。

2.1 3种杀虫剂在从烟丝到卷烟的转移情况 由表1可以看出,氯菊酯、氟氯氰菊酯和顺式氯氰菊酯从烟丝到卷烟的转移情况为:3种杀虫剂在从烟丝到卷烟的转移过程中,其转移率很高,均在99%以上。这可能是由于从喷洒杀虫剂到手

工卷制卷烟的时间较短,并且不具备卷烟生产车间高温高湿的环境条件,杀虫剂在此阶段基本没有发生降解或分解,因此几乎是完全转移。由图1可以看出,3种杀虫剂在烟丝与卷烟中的含量呈现正相关关系,其相关系数均为1。

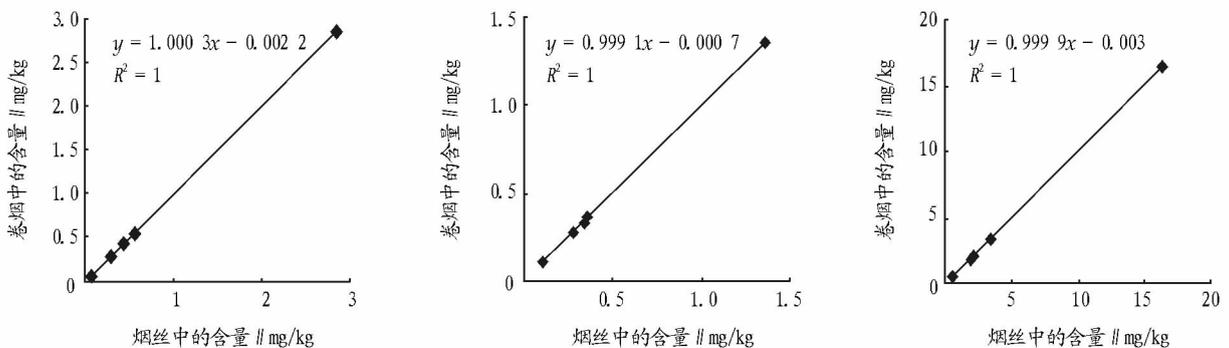


图1 氯菊酯(左)、氟氯氰菊酯(中)和顺式氯氰菊酯(右)从烟丝到卷烟的转移情况

2.2 3种杀虫剂在从烟丝到卷烟主流烟气的转移情况 由表1和图2可以看出,氯菊酯、氟氯氰菊酯和顺式氯氰菊酯从烟丝到卷烟主流烟气的转移情况为:3种杀虫剂在从烟丝到卷烟主流烟气的转移过程中,其转移率很低,在0~9.75%;平均转移率最高的是氟氯氰菊酯(6.83%),其次是顺式氯氰菊酯(2.80%),转移率最小的是氯菊酯(0.95%)。

杀虫剂从烟丝到卷烟主流烟气的转移率很低,其主要原因一是由于卷烟在燃烧过程中,烟丝中的杀虫剂在高温下发生了分解、裂解或其他化学反应;二是由于卷烟滤嘴的过滤效果截留了部分杀虫剂。因此,卷烟主流烟气中杀虫剂的含量不到烟丝含量的10%,对于那些杀虫剂残留量符合最大限量标准的烟丝来说,其燃烧过程中转移到烟气中的杀虫剂残

留量也是符合安全要求的。

2.3 3种杀虫剂在从卷烟到卷烟主流烟气的转移情况 由表1和图3可以看出,氯菊酯、氟氯氰菊酯和顺式氯氰菊酯从卷烟到卷烟主流烟气的转移情况与它们从烟丝到卷烟主流烟气的转移过程规律完全一致,即转移率在0~9.78%;平均转移率最高的是氟氯氰菊酯(6.85%),其次是顺式氯氰菊酯(2.81%),转移率最小的是氯菊酯(0.96%)。

2.4 对转移模型的验证试验 为验证以上所建立的3种杀虫剂从烟丝→卷烟→卷烟主流烟气中转移模型的准确性和可靠性,在空白烟丝样品上喷洒了一定浓度的杀虫剂作为验证样品,共8个(1[#]~8[#]),按照试验方法进行试验,并与模型中理论计算得到的数据进行验证对比。其分析和对比结果

见表2。

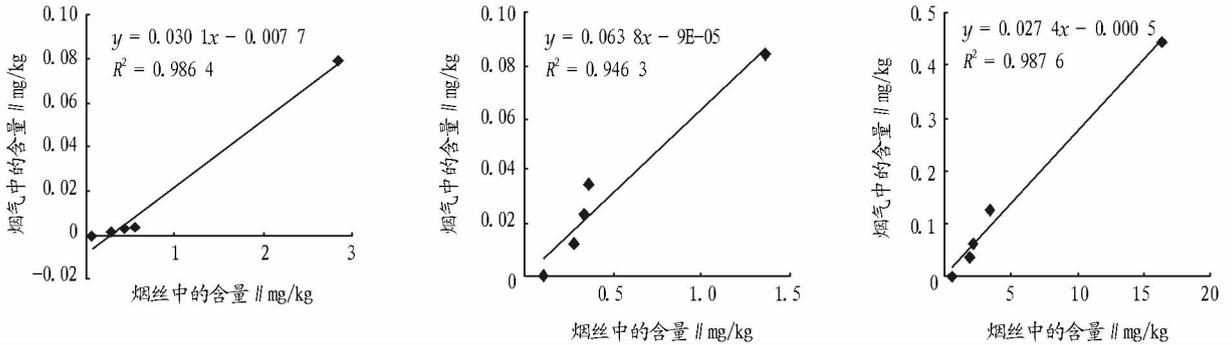


图2 氯菊酯(左)、氟氯氰菊酯(中)和顺式氯氟菊酯(右)从烟丝到卷烟主流烟气的转移情况

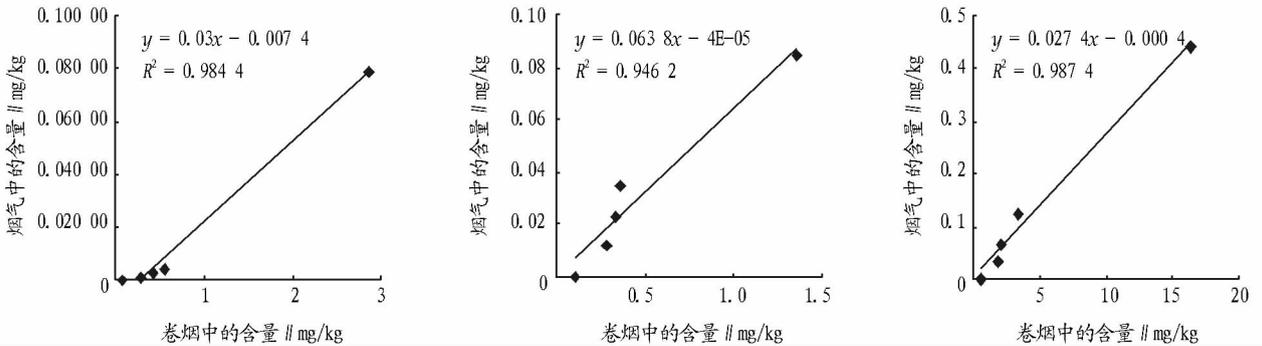


图3 氯菊酯(左)、氟氯氰菊酯(中)和顺式氯氟菊酯(右)从卷烟到卷烟主流烟气的转移情况

表2 验证样品实测值与模型预测值对比

杀虫剂	验证样品	烟丝中的含量 mg/kg	卷烟中的含量			烟气中的含量		
			计算值 mg/kg	实测值 mg/kg	相对偏差 (RSD) // %	计算值 μg/kg	实测值 μg/kg	相对偏差 (RSD) // %
氯菊酯	1 [#]	0.78	0.778	0.779	0.12	15.78	14.28	9.98
	4 [#]	1.22	1.218	1.217	0.10	29.02	27.28	6.18
氟氯氰菊酯	3 [#]	0.44	0.438	0.441	0.70	27.98	29.26	4.47
	5 [#]	0.69	0.688	0.682	0.88	43.93	48.12	9.10
	8 [#]	1.07	1.068	1.064	0.39	68.18	72.89	6.68
顺式氯氟菊酯	2 [#]	0.85	0.848	0.852	0.46	22.79	24.50	7.23
	6 [#]	2.42	2.419	2.410	0.35	65.81	69.82	5.91
	7 [#]	7.36	7.360	7.366	0.08	201.16	220.34	9.10

由表2可以看出,8个验证样品中所残留的杀虫剂种类和含量各不相同,但卷烟和卷烟主流烟气中的杀虫剂含量依据已建立的转移模型所计算出来的结果与通过试验方法得到的结果之间的相对偏差均在10%以下,表明以上所建立的氯菊酯、氟氯氰菊酯和顺式氯氟菊酯从烟丝到卷烟再到卷烟主流烟气的转移模型具有良好的准确性和可靠性。

3 结论

综上所述,该试验通过对3种菊酯类杀虫剂(氯菊酯、氟氯氰菊酯和顺式氯氟菊酯)在从烟丝到卷烟再到卷烟主流烟气的转移过程进行研究并得到以下结论:①烟丝到卷烟的转移情况。3种杀虫剂在从烟丝到卷烟的转移过程中,其转移率较高,均在99%以上。②烟丝到卷烟主流烟气的转移情况与卷烟到卷烟主流烟气的转移情况基本一致。3种杀虫剂在从烟丝或卷烟到卷烟主流烟气的转移过程中,其转移率很

低,在0~9.78%;平均转移率由高到低依次为氟氯氰菊酯、顺式氯氟菊酯、氯菊酯。③经过8个验证样品对所建立的转移模型的验证试验表明,据已建立的转移模型所计算出来的卷烟和卷烟主流烟气中杀虫剂的含量结果与通过试验方法得到的结果之间的相对偏差均在10%以下,表明所建立的转移模型具有良好的准确性和可靠性。

参考文献

- [1] 张文友,马晓河. 卷烟烟气中有害化学物质及与健康的关系[J]. 西昌学院学报(自然科学版),2005,19(3):63-66.
- [2] 邹琳. 卷烟烟气中代表性有害成分危害性研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2010.
- [3] 邢华. 简析农药残留对人体的危害[J]. 现代农业,2012(1):42.
- [4] 应松鹤. 拟除虫菊酯类农药的应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,1988.

(下转第156页)

耗,提高粉碎还田质量。

3.3 开发具备根茬粉碎还田功能的新机具 兵团棉花秸秆虽然是全量还田,但并不是全部粉碎还田。现有秸秆还田机具都只能粉碎地表以上的棉秆,还有一定的留茬高度,棉花根茬部分得不到粉碎,难以腐变以致影响其他作业。为进一步提升棉秆还田效果,应高度重视根茬的粉碎还田,研制具备根茬粉碎还田功能的新机具,应重点发展棉花秸秆拔起后再全部粉碎还田机械化技术。

3.4 不断发展秸秆还田的复式作业 兵团棉花已全部采用地膜覆盖栽培技术,残膜回收是一项需要解决的重要问题,秋后是回收残膜的主要时期。如果将秸秆先还田再收膜,不仅会影响收膜作业,还会收起很多秸秆,影响还田效果。因此,应重点发展秸秆还田与残膜回收的联合作业,同步进行秸秆还田和残膜回收作业。

3.5 加强农机与农艺的进一步融合 在进行机械化秸秆粉碎还田的同时,应实施配套的农艺措施,通过增强土壤微生物活性或添加秸秆腐熟剂来进一步加速棉花秸秆的腐解。应深入研究棉秆切碎长度、还田量、翻埋方式和深度、灌溉制度等对秸秆还田综合效应的影响,合理提出棉花秸秆还田机作业质量的具体要求,形成科学的技术应用模式。

4 结语

秸秆还田技术在兵团棉田已经应用多年,效果显著,有力地保障了农业增产增收。但是,长期以来,该项技术本身尤其是机械化粉碎还田技术发展缓慢,随着品种改良、种植模式改变以及大型拖拉机的逐步普及,暴露出来的棉秆粉碎质量差、功率消耗大、根茬无法处理等方面的问题越发明显,急需改善。今后,一方面,需要从技术本身入手,进行升级和优化,另一方面,需要从配套农艺技术入手,进行融合匹配,

共同推进棉花秸秆还田向着精细还田、高效还田、多元还田的方向发展,进一步提高棉花秸秆还田的综合效应。

参考文献

- [1] 郑重,赖先齐,邓湘娣,等.新疆棉区秸秆还田技术和养分需要量的初步估算[J].棉花学报,2000,12(5):264-266.
- [2] 吴杰.新疆棉花秸秆利用现状分析与探讨[J].中国棉花,2005,32(2):9-11.
- [3] 王双磊,李金埔,赵洪亮,等.棉花秸秆利用现状与还田潜力分析研究[J].山东农业大学学报(自然科学版),2014,45(2):310-315.
- [4] 刘起丽,段长勇,张嫣紫,等.秸秆还田技术研究进展[J].河南科技学院学报,2012,40(6):25-27.
- [5] 孙学军,王频.秸秆切碎还田机的研究现状与思考[J].新疆农机化,2001(2):41-43.
- [6] 段宏兵,陈学庚,李亚雄,等.茎秆切碎还田机械发展现状与应用前景[J].新疆农机化,2003(2):57-58.
- [7] 丁艳,彭卓敏,夏建林.国内典型秸秆还田技术及机器的比较与分析[J].中国农机化,2010(3):43-46.
- [8] 魏敏,雒秋江,潘蓉,等.对棉花秸秆饲用价值的基本评价[J].新疆农业大学学报,2003(1):4-7.
- [9] 魏敏,雒秋江,王东宝,等.棉花秸秆作为绵羊粗饲料的研究[J].草食家畜,2003(3):47-49.
- [10] 孟军,张伟明,王绍斌,等.农林废弃物炭化还田技术的发展与前景[J].沈阳农业大学学报,2011,42(4):387-392.
- [11] 顾美英,刘洪亮,李志强,等.新疆连作棉田施用生物炭对土壤养分及微生物群落多样性的影响[J].中国农业科学,2014,47(20):4128-4138.
- [12] 姚红宇,唐光木,葛春辉,等.炭化温度和时间与棉秆炭特性及元素组成的相关关系[J].农业工程学报,2013,29(7):199-206.
- [13] 马彦茹,杨新华,葛春辉,等.棉秆生物质炭对两种石灰性土壤速效磷、速效钾的激活效应研究[J].新疆农业科学,2014,51(4):660-666.
- [14] 李彦斌,刘建国,程相儒,等.秸秆还田对棉花生长的化感效应[J].生态学报,2009,29(9):4942-4948.
- [15] 韩雅娇,朱新萍,杨宝和,等.土壤湿度和机械长度对棉花秸秆分解率的影响[J].农业资源与环境学报,2014,31(1):69-73.
- [16] 潘剑岭,代万安,尚占环,等.秸秆还田对土壤有机质和氮素有效性影响及机制研究进展[J].中国生态农业学报,2013,21(5):526-535.
- [17] 韩永俊,尹大庆,赵艳忠.秸秆还田的研究现状[J].农机化研究,2003(2):39-40.
- [18] 杜长征.我国秸秆还田机械化的发展现状与思考[J].农机化研究,2009(7):234-236.
- [19] 蔡继宝,刘百战,朱晓兰,等.烟草中菊酯类农药残留量及其捕集转移率的测定[J].分析测试学报,2002,21(2):29-31.
- [20] 时亮,宁淑东,丁佳,等.烟草中氨基甲酸酯农药残留量在卷烟烟气中捕集转移率的测定[J].分析测试学报,2001,20(4):53-55.
- [21] 吴娜,耿永勤,李雪梅,等.卷烟主流烟气中拟除虫菊酯类农药含量的检测方法[J].中国烟草学报,2013,19(1):5-9.
- [22] 刘跃华,何超,范逸平,等.毛细管气相色谱法测定烟草及烟气中有机氯农药残留量[J].理化检验,2010(3):276-278.
- [23] 罗华元,王绍坤,常寿荣,等.12种农药在烟叶中残留及烟气中转移试验初报[J].云南农业大学学报,2010,25(5):636-641.
- [24] 王绍坤,罗华元,程昌新,等.卷烟中6种重金属的燃吸转移率与分布研究[J].云南农业大学学报,2011,26(5):656-661,667.
- [25] 张洪非,胡清源,唐剑岭,等.29种有机磷农药向卷烟主流烟气颗粒物及烟蒂中的转移率[J].烟草科技,2010,276(7):39-42.

(上接第106页)

- [5] 胡斌,刘惠民,王洪波,等.中华人民共和国烟草行业标准.烟草及烟草制品多种农药残留量的测定 第2部分:有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定 气相色谱法:YC/T 405.2-2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [6] CHOPRA N M,DOMANSKI J J. Systematic studies on the breakdown of p,p'-DDT in tobacco smokes. III. Isolation and identification of the non-volatile degradation products of p,p'-DDT in p,p'-DDT-treated tobacco smokes[J]. Beitr Tabakfor Int, 1972,6:139-143.
- [7] GUTHRIE F E. The nature and significance of pesticide residues on tobacco and in tobacco smoke[J]. Beitr Tabakfor Int, 1968,4:229-246.
- [8] DOROUGH H W,ATALLAH Y H. Cigarette smoke as a source of pesticide exposure[J]. Bull environm contamination & toxicology,1975,13:101-107.