

一种日常快速分析食物中毒样品中有机磷农药的方法*

A Method for Daily Rapid Analyzing Organophosphorus Pesticides in Poisoned Food Samples

苏小川 马彦 陈广林
Su Xiaochuan Ma Yan Chen Guanlin

(广西卫生防疫站 南宁市桃源路 80 号 530021)
(Guangxi Health and Anti-epidemic Centre, 80 Taoyuan Road, Nanning, Guangxi, 530021)

摘要 采用 0.53 mm 宽口径毛细管柱, 在带氮磷检测器 (NPD) 的气相色谱上一次快速测定多种有机磷 (OP) 农药, 结果表明, 当添加 OP 农药水平在 0.12 mg/kg~0.70 mg/kg 时, 7 种 OP 农药的回收率范围为 79.8%~101.2%, 变异系数为 3.4%~8.2%, 方法检测限达 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~6.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。无水硫酸钠对提高 OP 农药在提取过程中的回收率有重要作用。

关键词 宽口径毛细管柱 气相色谱 食物中毒 有机磷农药

Abstract The identification of seven OP pesticides in poisoned food samples by gas chromatography (GC) with 0.53 mm bore capillary column was conducted. The result showed that the recovery rates were 79.8%~101.2%, and coefficient of variance only 3.4%~8.2%. As the additive level range of these pesticides were 0.12 mg/kg~0.70 mg/kg, the detective limits were 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~6.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Na_2SO_4 (anhydrous) is a useful reagent for high recovery rate of OP pesticides.

Key words wide bore capillary column, gas chromatography, food poisoning, organophosphorus pesticides

有机磷 (OP) 农药至今仍是我国使用量最大、喷施面最广的农药品种之一。广西由于地处亚热带, 病虫害较多, 广大农村广泛施用多种有机磷农药, 每年由于滥施或错施有机磷农药造成对蔬菜、粮食、水源和其他食品污染而引起的食物中毒事故时有发生。为了更好地配合有关部门处理食物中毒事故, 及时地为分析鉴别中毒原因提供准确、可靠的科学依据, 我们开展了该方法的研究。

目前国外已有不少应用气相色谱分析有机磷农药的报道^[1~4], 国内近年来也正在陆续开展小口径毛细管柱气相色谱分析水果、蔬菜等样品中的有机磷农药残留量的方法研究^[5~7], 但应用宽口径毛细管柱气相色谱快速分析食物中毒样品中的有机磷农药的报道尚未见有。本文研究建立的方法, 能较好地解决生、熟蔬菜, 大米饭、呕吐物以及洗胃液等复杂的中毒样品中多种有机磷农药的提取和回收率问题; 同时, 选

用 SE-54 宽口径毛细管柱, 能在 10 min 内即可把甲胺磷等 7 种常用有机磷农药完全分离, 现将该方法报道如下。

1 主要仪器和试剂

(1) 美国 PERKIN-ELMER Autosystem 型气相色谱仪, 配备氮磷检测器, 1020 积分仪。PE 公司 SE-54 (25 m \times 0.53 mm \times 1.0 μm) 宽口径弹性石英交联毛细管柱。

(2) 甲胺磷、敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和杀螟硫磷 7 种有机磷农药纯品 (纯度大于 98%), 用丙酮配制和稀释成适当浓度的混合标准工作液。

(3) 丙酮、二氯甲烷、甲醇均为 AR 级试剂, 无水硫酸钠需经 250 $^{\circ}\text{C}$ 连续烘烤 4 h, 干燥备用。

2 色谱条件

(1) 检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 进样品温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 柱温采用程序升温: 初温 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 4 min, 然后以

1996-07-05 收稿, 1996-07-16 修回。

* 广西区卫生厅 1992 年青科学基金资助。

45℃/min 的速率升至 200℃, 再保持 5 min。

(2) 不分流直接进样, 氮气 4 mL/min, 氢气 1.8 mL/min, 空气 100 mL/min, 检测器毫伏数 0.8。

3 操作步骤

(1) 食物样品为生熟蔬菜、米饭和呕吐物等。称取样品 100 g, 不足者取最大送检样品量, 置于研钵中, 加入经烘烤过的无水 Na₂SO₄ 适量研磨, 视样品的干湿程度添加无水 Na₂SO₄。研磨均匀后, 将样品移置三角瓶中, 加入适量丙酮 (刚好完全浸泡样品即可), 在振荡器上振摇 30 min, 用滤纸过滤, 滤液经氮气吹至适当体积供气相色谱分析, 外标法定量。

(2) 洗胃液等液体样品。称取样品 100 g, 置于分液漏斗内, 加入 20 mL 二氯甲烷, 先轻摇几下, 观察有无乳化现象, 如无乳化现象即可由慢到快振摇 10 min~15 min, 如有乳化现象可加入适量甲醇破乳。振摇后弃去样液, 把二氯甲烷放置于 50 mL 小烧杯中, 用氮气慢慢吹干, 然后加适量丙酮洗至小刻度试管中, 供气相色谱测定用。外标法定量。

4 结果

生、熟蔬菜, 模拟呕吐物 (熟蔬菜与米饭混合

物) 等作甲胺磷等 7 种常用有机磷农药的回收试验, 结果见表 1。当称样量为 100 g, 定容体积 2 mL, 进样 1 μL 时, 方法的检测限范围在 1.1 mg/kg~6.3 mg/kg 之间。用本方法测定了 40 余起有机磷农药引起的食物中毒样品约 160 份, 结果表明该方法定性定量快速、准确。

5 讨论

推荐的蔬菜、粮食中多种有机磷农药残留量的提取溶剂系统主要有乙腈、丙酮、二氯甲烷和乙酸乙酯等^[8~9], 经反复试验, 丙酮和二氯甲烷 (用于液体样品) 最适合本方法中的特定样品的提取, 对甲胺磷等 7 种所研究的有机磷农药的提取效果良好。值得注意的是, 在样品加入溶剂提取之前, 加入适量的经 250℃ 烘烤 4 h 处理的无水 Na₂SO₄ 与样品共磨是必不可缺少的, 否则中毒样品中有机磷农药的检出率将大大降低。对比结果详见表 1。另外, 尽量简化提取液的净化过程以减少有机磷农药的损失, 本方法采用在色谱进样口的玻璃内插管中填入约 5 cm 高的石英玻璃棉过滤的办法, 代替以往的以弗罗里硅土、氧化铝等为填料的柱层析净化步骤, 样品提取液经浓缩后即可直接进样。效果良好, 未发现对色谱柱有污染影响。

表 1 空心菜、呕吐物精密度试验 (n=10) 和方法检出限

Table 1 The results of precision test (n=10) and detective limits for water spinach and vomit

农药 Pesticides	空心菜 Water Spinach					呕吐物 Vomit						
	添加量 Added. (mg/kg)	不加无水 Na ₂ SO ₄ No Na ₂ SO ₄		加无水 Na ₂ SO ₄ Added. Na ₂ SO ₄		检出限 Det. Limit (ug/kg)	添加量 Added. (mg/kg)	不加无水 Na ₂ SO ₄ No Na ₂ SO ₄		加无水 Na ₂ SO ₄ Added. Na ₂ SO ₄		检出限 Det. Limit (ug/kg)
		回收率 Rec. (%)	变异系数 C. V. (%)	回收率 Rec. (%)	变异系数 C. V. (%)			回收率 Rec. (%)	变异系数 C. V. (%)	回收率 Rec. (%)	变异系数 C. V. (%)	
甲胺磷 Methamidophos	0.20	40.7	5.1	84.3	5.2	2.0	0.40	31.2	5.8	81.3	6.1	3.5
敌敌畏 Dichlorvos	0.12	38.6	3.7	82.5	4.8	1.4	0.24	29.3	4.2	79.8	5.6	1.9
甲拌磷 Phorate	0.18	42.7	6.5	89.1	3.9	1.4	0.36	36.4	6.8	85.4	4.3	2.1
乐果 Dimethoate	0.15	51.2	7.4	90.8	7.2	1.1	0.30	37.2	5.4	87.6	6.2	1.9
甲基对硫磷 Parathion-methyl	0.35	45.6	4.3	85.6	4.8	5.2	0.70	30.4	6.7	82.3	7.4	6.3
马拉硫磷 Malathion	0.22	52.9	4.9	101.2	6.2	3.0	0.44	37.5	3.5	87.3	7.1	2.9
杀螟硫磷 Fenitrothion	0.17	40.3	3.3	87.6	3.4	2.5	0.34	32.8	4.2	82.1	8.2	3.7

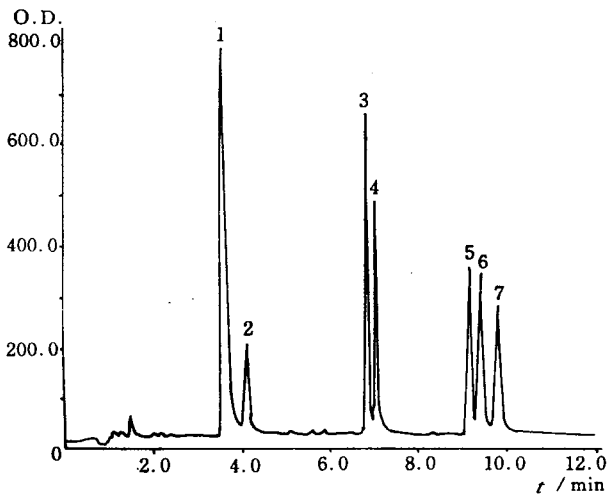


图1 SE-54 宽口径毛细管柱分离甲胺磷等 7 种 OP 农药的色谱图

Fig.1 Chromatogram of 7 Separated organophosphorus pesticides by GC with wide bore capillary column (SE-54)

1 甲胺磷 Methamidophos; 2 敌敌畏 Dichlorvos; 3 甲拌磷 Phorate; 4 乐果 Dimethoate; 5 甲基对硫磷 Parathion-methyl; 6 马拉硫磷 Malathion; 7 杀螟硫磷 Fenitrothion

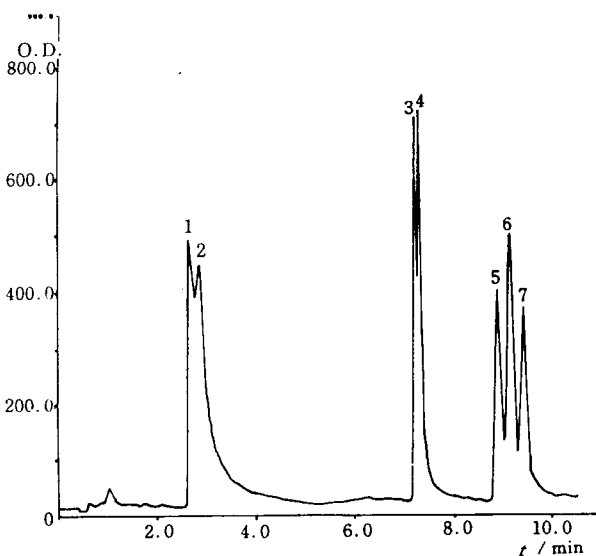


图2 OV-101 宽口径毛细管柱分离甲胺磷等 7 种 OP 农药的色谱图

Fig.2 Chromatogram of 7 Separated organophosphorus pesticides by GC with wide bore capillary column (OV-101)

1 甲胺磷 Methamidophos; 2 敌敌畏 Dichlorvos; 3 甲拌磷 Phorate; 4 乐果 Dimethoate; 5 甲基对硫磷 Parathion-methyl; 6 马拉硫磷 Malathion; 7 杀螟硫磷 Fenitrothion

就口径而言,毛细管柱分为大、中、小三种尺寸,李聪^[5]等曾报道使用 0.2 mm 小口径柱子,完全分离

敌敌畏、乐果等 7 种有机磷农药需要约 40 min 才能完成,庄无忌^[7]等人将分离时间缩短到 30 min 左右。而本方法测定与之相同的这 7 种农药,则需短短的 10 min (见图 1),因此选用宽口径柱型毛细管柱可达到快速分离的目的。

分析有机磷农药推荐使用的固定液不下 10 种^[9],本分法首先根据所分析的甲胺磷等 7 种常用有机磷农药的沸点和极性,选择了非极性的固定液 OV-101 和弱极性的固定液 SE-540 在相同色谱条件下,7 种有机磷农药 10 min 内在 SE-54 柱上得到完全的分(见图 1),且色谱峰尖锐对称,确保定性定量的准确。而在 OV-101 柱上,虽然 7 种有机磷农药 10 min 完全流出,但甲胺磷与敌敌畏几乎相重叠,乐果与甲拌磷的分离度也只有 50% 左右 (见图 2),说明 SE-54 柱的柱效远高于 OV-101 柱。

致谢

本科研题的研究工作得到广西区卫生厅副厅长王树声主任医师,广西区食检所所长孔忠富主任技师的热情指导,在此表示衷心感谢!

参考文献

- 1 M Joyoda, K Adachi, T Ida et al. Simple analytical method for OP pesticide residues in milk. AOAC, 1990, 73 (5): 770.
- 2 Muccio A, Ausili A, Vergori L et al. Single-step mult cartridge clean-up for OP pesticide residues determination in vegetable oil extracts by GC. Analyst, 1990; 115 (9): 1167.
- 3 K W Edgell, E L Jenkins, V L-Anila et al. Capillary column GC with NPD for determination of nitrogen and phosphorus-containing pesticides in finished drinking waters: collaborative study. AOAC, 1991, 74 (2): 295.
- 4 Valerio Leoni. multiresidue method for quantitation of OP pesticides in vegetable and animal foods, AOAC, 1992, 75 (3): 511.
- 5 李聪,朱宏,叶永茂. 多种有机磷农药残留量的毛细管柱气相色谱分析. 色谱, 1989, 7 (1): 30.
- 6 楼小华. 25 种残留水平的有机磷和有机氮农药的毛细管柱气相色谱分析. 农业环境保护, 1989, (2): 31.
- 7 庄无忌,周显. 毛细管气相色谱法测定果蔬中 20 种有机磷农药残留量. 色谱, 1994, 12 (3): 202.
- 8 樊德方主编. 农药残留量分析与检测. 上海: 上海科技出版社, 1982. 181.
- 9 K Sasaki, T Suzuki, Y Saito. Simplified cleanup and GC determination of OP pesticides in crops. AOAC, 1987, 70 (3): 460.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)