

一起大米染毒物质的气相色谱质谱联用法分析

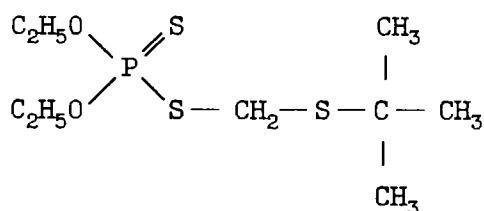
张莹 杨大进 方从容 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)

王敬尊 肖宏展 瞿慧生 北京微量化学研究所 (100091)

摘要 1994年6月3日由我国南方运至内蒙某车站的60t大米严重污染。采用气相色谱质谱联用法进行分析,结果确认染毒物质为不允许在我国生产、进口的有机磷农药特丁磷。说明我国农药管理存在着严重失控的问题。铁路运输中应重视食品安全防护问题。

关键词 特丁磷 粮食污染 农药污染 农药分析 气相色谱质谱联用法

1994年6月3日由我国南方运至内蒙某车站的一车皮(60t)大米被严重污染,车皮底板及侧面各有一处湿痕,面积约15cm×15cm、100cm×50cm,工人卸货时就感到头晕、恶心,距车皮5m处就可闻到似大蒜的恶臭味。由当地铁路卫生防疫站现场采样,经内蒙卫生、农业、化工6家科研院校鉴定,均未能判断大米被何种物质污染。7月5日将样品送至卫生部食品卫生监督检验所,应用气相色谱法与十几种农药标准品进行对比保留时间分析,皆无法确定异臭味物质的成分。为此我们与北京微量化学研究所合作,采用气相色谱质谱联用法(GC/MS)进行分析,结果确认这种异臭味物质为特丁磷(terbufos)。属有机磷类杀虫剂,分子式 $C_9H_{21}O_2PS_3$,分子量288,有效成分为S-〔(1,1-二甲基乙基)硫甲基〕-0,0-二乙基二硫代磷酸酯,结构式:



这是一种剧毒的农药,大鼠经口 LD_{50} 仅为1.6mg/kg,1989年JMPR评价ADI为0.0002mg/kg.BW,主要用于防治土壤害虫。该农药由美国氰胺公司生产,尚未在我国农药主管部门登记注册,不允许在国内生产及进口经营,国内市场罕见。分析结果为染毒原因提供了确切的科学物证,缩小了调查范围,并为这批大米的处理提供了依据。

1 材料与方法

1.1 污染大米 采自污染程度不同的7个现场采样点,分别编号,贮于广口瓶内。1号:湿痕上的散大米;2号:席垫上的散大米;3号、4号:袋装大米,以上为6月4日采样。5至7号为站台货棚内放置1个月后采集的袋装大米,5号在码垛上层、6号在中层、7号在下层。

1.2 仪器 气相色谱—质谱仪

1.3 GC/MS 条件

GC:Varian 3400, DB-5 毛细管柱(30m×0.25mm),He为载气,柱前压:0.8KPa/cm²,进样口温度250℃,接口温度250℃,程序柱温140℃~230℃,升速8℃/min。

MS:Finnigan MAT90 高分辨质谱仪, EI 源, 70eV, 分辨率 1000, 扫速 5.0s/d, 质量范围 50 ~ 400。

1.4 样品制备 称取 10g 被污染的大米样品, 加 20mL 二氯甲烷振荡萃取, 提取液经旋转蒸发仪浓缩近干, 丙酮定容至 2mL, 作 GC 分析样品。

2 结果与分析

2.1 定性

样品 1 ~ 4 号经气相色谱毛细管柱分析, 在相同保留时间均有一强峰, 且保留时间与乙拌磷极为相近, 但换用填充柱分析, 保留时间与乙拌磷又不相同, 难以判断这一主峰的成分。应用 GC/MS 分析, 样品 1 ~ 4 号均有一强峰 (图 1)。以样品 1 的 GC/MS 的 TIC 图为例 (图 2), 在扫描数为 80 (保留时间为 10min 58s) 处有一强峰, 其对应的质谱图如图 2。质谱图中最大质量数为 m/z 288, 与另一强峰 m/z 231 相差 57, 而 m/z 57 的峰又恰为图中的基峰, 所以该化合物的分子离子峰应为 288。由 m/z 231 与 233 峰的比例约为 8%, 表明碎片离子中含有 3 个硫原子; 质谱库联机检索结果如图 3, 检索列出 5 种物质中的 1 号标样的质谱图和大米样品中未知物质的质谱图, 分子离子峰皆为 288, 基峰和主要碎片峰 231、203、186、153、125、103、97、57 亦完全相同, 样品的逆匹配系数达 949, 表明该结构的可靠性约为 95%。为了进一步分析检索结果的可靠性, 对质谱图中主要离子峰和结构的相关性解释如下:

由图 1 ~ 3 质谱解析可以看出, 质谱图中大部分碎片离子峰皆可得到合理解释, 进一步确认质谱检索结构的可靠性。其他样品的质谱图与 2 号相同。

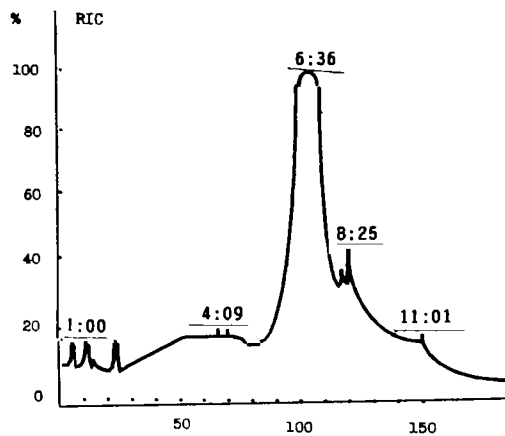


图 1 1 号大米色谱图

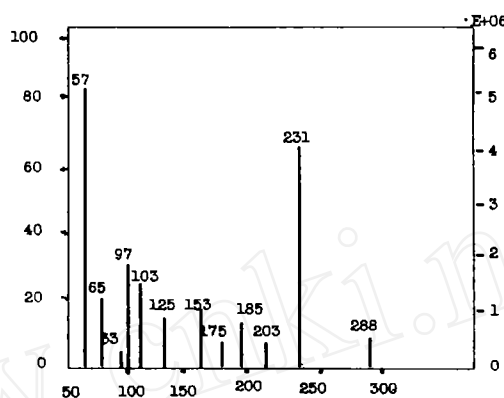
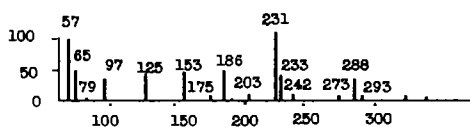
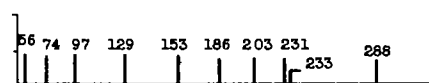


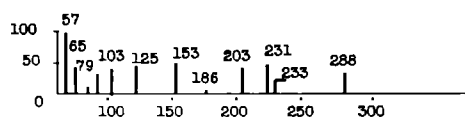
图 2 1 号大米质谱图



未知样品质谱图



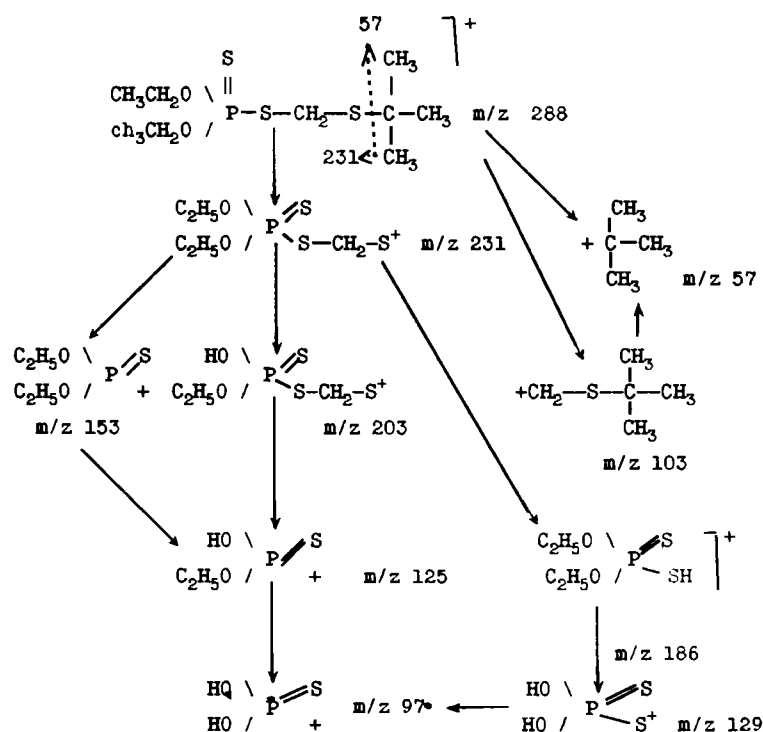
未知样与标准匹配程度示意图



质谱库检索标准质谱图

图 3 1 号大米标准质谱图对照

因此确证大米中染毒物质的分子量 288, 结构式



是有机磷农药特丁磷。

2.2 定量

经 GC/MS 分析, 结果见表 1。可见这是一起严重污染事故。特丁磷未批准在我国使用, 没有残留限量标准。CAC 标准 (~ [2]) 规定, 大麦 < 0.01mg/kg, 玉米 < 0.01mg/kg。(方法检出限为 0.01mg/kg)。

表 1 大米污染物检测结果			mg/kg
编号	采样日期	采样地点	特丁磷含量
1	94.6.4	车厢内污染物湿痕上	11838
2	94.6.4	席垫上散装	4340
3	94.6.4	车厢内袋装	18.84
4	94.6.4	车厢内袋装	30.78
5	94.7.4	货棚内码垛上层	0.02
6	94.7.4	货棚内码垛中层	0.03
7	94.7.4	货棚内码垛下层	0.05

3 结论

对疑难未知物质的定性, 单靠气相色谱仪难于胜任, 应用色谱—质谱联用分析可以较好地定性、定量, 确证未知物系特丁磷, 为这一重大污染事件的处理提供了科学依据。

特丁磷未在我国办理农药登记, 是不允许在我国生产、进口的剧毒农药, 却在我国北方某车站发生了特丁磷污染 6T 大米的严重事件, 说明我国农药管理存在着严重失控的问题。同时铁路运输中应重视食品安全防护。

4 参考文献

- 1 石得中、胡笑彤、曹为超. 英汉农药辞典 (续编). 北京: 化学工业出版社, 1988: 340
- 2 FAO/WHO. Codex Maximum Limits for Pesticide Residues. CX/PR z-1990. Rome: WHO, 1992, 177

such as mechanical cut followed by washing repeatedly were put forward. It was considered safe that the treated meat was put into use in proportion of 20% ~ 30% by specific process.

Author's address Li Shengrong, Luoyang municipal hygiene and Anti-epidemic Station Henan 471000, PRC

Key words food contamination frige treatment

The evaluation of food consumption structure and nutrition status in rural inhabitants in Suixi county / Liu Daoyun // Chinese Journal of Food Hygiene. - 1995, 7(3): 14~18

The investigation on food consumption structure in 1985~1990 in Suixi county and the diet survey in three villages in 1990 showed that along with the increase of agriculture production amount and the average expense in living and food, the food consumption structure was improved. However, the average amount of grain for each person decreased due to the increasing population. The average daily intake of calories is 11074kJ per person, of which 89.3% come from plants. The average daily intake of protein is 71g, of which 84.9% is plant origin. It only meet the basic need for energy, but the quantity and quality of protein is poor. It is necessary to improve crop-growing structure, develop animal husbandry, and increase soybeans production for the purpose of enhancing the nutrition level of people.

Author's address Liu Daoyun, Institute of Food Safety Control and Inspection of Suixi County, Anhui 235100, PRC

Key words nutritive ratio food survey

Analysis of contaminated rice with combined GC-MS/ Zhang Ying Yang Dajin Fang Congrong et.al// Chinese Journal of Food Hygiene. - 1995, 7(3): 18~20

60t contaminated rice was found in a railway station of Inner Mongolia province on Jun. 3, 1994. Under the analysis with combined GC-MS, the contaminant was determined to be Terbufos, an imported organophorous pesticide which is forbidden to be used in China. The results showed that the use and transportation of some pesticides are out of control, and the great attention should be given to the prevention of food contamination in rail transportation.

Author's address Zhang Ying, Institute of Food Safety Control and Inspection, Ministry of Health, Beijing 100021, PRC

Key words terbufos grain contamination pesticide contamination analysis of pesticide combined GC-MS

A study on antioxidation effect and antimutagenicity of spice oleoresins/ HongDongxu Cui Hongbin Shao Lijun et.al// Chinese Journal of Food Hygiene. - 1995, 7(3): 21~23

16 spice oleoresins were extracted by Soxhlet extractor and their antioxidation effect were studied with linoleic acid bubble oxidizing method. Results indicated

[下接第10页]