叶菜中有机磷农药多组分残留的快速分析

任一平　张　晶　铁晓威　宋国良
(浙江省疾病预防控制中心,浙江　杭州　310009)

摘　要:为提高蔬菜中有机磷农药的检测水平,建立了新鲜叶菜样品中37种有机磷农药残留的分析方法。对试样用乙腈一次性提取,凝胶色谱柱净化预处理,毛细管气相色谱法分离,火焰光度检测器的磷滤光片(FPD(P))检测,外标法定量。该方法分离效果良好,重现性好,灵敏度、精密度高,杂质干扰少。所检测的37种有机磷农药的最低检出量在3.36×10^{-11}(甲胺磷)～5.652×10^{-10} g(磷胺)之间,当青菜试样中有机磷农药的添加浓度为0.05～2.0 mg/kg时,方法回收率在54.57%～112.64%之间。最低检测限和方法添加回收率均符合农药残留分析的要求。本方法操作简便,重现性好,杂质干扰少,测定结果可靠,灵敏度高,无论是进行多组分有机磷快速定量检测,或是突发性有机磷中毒检测均具有较好的适用性。

关键词:蔬菜;农药残留量;色谱法,凝胶;色谱法,气相

Multi-residue Analysis of Organophosphorus Pesticides in Leafy Vegetable

REN Yi-ping, ZHANG Jing, TIE Xiao-wei, SONG Guo-liang
(Zhejiang Provincial Center for Disease Prevention and Control, Zhejiang Hangzhou 310009, China)

Abstract: A method was developed to determine the residue of multi-organophosphorus pesticides in greenstuff by capillary gas chromatography with the flame photometric detector (FPD (P)). The organophosphorus pesticides in vegetable could be extracted in only one time with acetonitrile and the extracted solution was cleaned up by using gelatin chromatography column. The collected solution was analyzed by using GC-FPD and quantified by external standard method. 37 kinds of organophosphorus pesticides in vegetables were separated efficiently from impurity in high sensitivity and reproducibility by FPD (P). The limits of detection for the 37 organophosphorus pesticides ranged from 3.36×10^{-11} g (methamidophos) to 5.652×10^{-10} g (phosphamidon). The recoveries ranged from 54.57 % to 112.64 % (by adding different levels (0.05～2.00 mg/kg) of 37 organophosphorus pesticides) The limits of detection and the recoveries for the 37 organophosphorus pesticides were both in line with the demand of pesticide residue analysis.

Key word: Vegetables; Pesticide Residues; Chromatography, Gel; Chromatography, Gas

我国农药残留引起的食物中毒事件时有发生,单个农药的残留分析已经很难适应农业、环境保护、商检、卫生以及化学工业等方面的需要。同时测定多种农药在样品中残留的分析方法,具有简便、快速覆盖面广等优点,农药的多残留分析已经成为当前农残分析的发展趋势。许多研究者在这方面做了大量的研究和实践工作,并取得了相当的进展[2]。本文报道了37种常用有机磷农药在新鲜青菜样品中的多组分残留分析方法,该方法同样适用于其它新鲜蔬菜、水果样品中有机磷农药的检测。

1　材料与方法

1.1　试剂　乙腈(分析纯);丙酮、环己烷、乙酸乙酯(HPLC);聚苯乙烯凝胶(Bio-Beads S-X_3),乙酸乙酯+环己烷(1+1,体积分数),浸泡24 h;无水硫酸钠(分析纯,600 ℃灼烧3 h),氯化钠(分析纯)。

有机磷农药固体标准样品　纯度≥98.5%(Chem Service提供)。

1.2　仪器设备　气相色谱仪(6890Plus,带FPD(P)检测器和自动进样器,美国Agilent公司)、凝胶色谱仪(GPC 1122,德国LC tech公司)、组织捣碎机(T25 basic 德国IKA公司)、旋转蒸发仪(RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂)、氮吹仪、分液漏斗、圆底烧瓶、容量瓶等玻璃仪器。

1.3　试样预处理

1.3.1　试样制备　取一定量的新鲜蔬菜或水果样品(本试验以新鲜青菜作为供试样本)切碎后初步混匀(注意:样品无需洗涤,不要切的太碎,以免果蔬组织液汁流失),四分法取样,所取试样均等分为2份,1份供测定,另1份置于-20 ℃冰柜中保存备用。

作者简介:任一平　男　高级工程师

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.3.2　提取[5]　称取切碎的水果、蔬菜试样 40 g 于 150 ml 锥型瓶中,加入 70 ml 乙腈,用高速组织匀浆机匀浆 2 min 左右,提取液经布氏漏斗(铺两层定性滤纸)抽滤,再用 20 ml 乙腈洗涤锥型瓶、匀浆机和滤渣,合并滤液于 250 ml 分液漏斗(分液漏斗事先加入 5～10 g 氯化钠)中,剧烈震荡,分层,弃去下层液,上层溶液过无水硫酸钠于 150 ml 圆底烧瓶中,并用 10 ml 乙腈洗涤无水硫酸钠,滤液于45 ℃水浴减压浓缩至干,用丙酮溶解残留物(少量多次洗涤圆底烧瓶),溶液过滤膜并完全转移至自动凝胶色谱仪的试样瓶中,用氮吹仪吹干丙酮,准确加入 2 ml 乙酸乙酯 + 环己烷(1 + 1,体积分数)溶解残留物,待净化。

1.3.3　净化[9]　称取 Bio-Beads S - X_3(聚苯乙烯凝胶)填料 15 g,乙酸乙酯 + 环己烷浸泡 24 h 后,装入凝胶色谱柱中,柱径 1.2 cm,柱长 40 cm。吸取上述制备好的液体 1.6 ml(1.0 ml 定量阀定量)进样,以 1.0 ml/min 的流速进行淋洗。每 5 min 接取淋洗液 1 管,浓缩后上气相色谱仪进行检测,计算每段时间内 37 种有机磷农药被淋洗出的浓度,以每段时间内农药被淋洗出的浓度与进样前的浓度比值为纵坐标,以淋洗时间为横坐标,做 37 种有机磷农药在凝胶色谱柱上的流出曲线图(见图 1)。从图 1 可以看出,农药主要集中于 40～70 min 被淋洗出。根据凝胶色谱仪淋洗液的流速和农药流出时间的关系,弃去前 35 min 的淋洗液 35 ml,收集 36～75 min 的淋洗液共 40 ml,并于40 ℃水浴中减压浓缩近干,氮吹仪吹干后,2 ml 丙酮准确定容,供气相色谱仪分析测定。

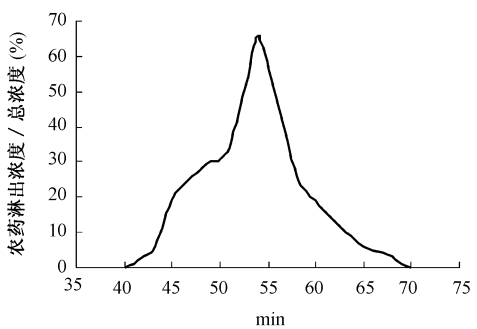

图 1　37 种有机磷农药在凝胶色谱柱上的流出曲线图

1.4　分析方法　色谱柱:OV - 1701,30 m ×0.32 mm (i. d.) ×0.25 μm(膜厚),石英毛细管色谱柱。载气:氮气(纯度 > 99.99 %)。程序升压:初始压力 10 Psi(10 psi = 68.966 kPa),保持 30 min,40 ml/min 升至 20 Psi,保持 10 min。柱温(程序升温):初温50 ℃(保持 0 min),20 ℃/min 升至 200 ℃(保持 20 min),40 ℃/min升至240 ℃(保持 10 min)。进样口温度:250 ℃。检测器温度:250 ℃。尾吹气:30 ml/min。进样方式:分流进样,分流比 5 ∶1。进样量:1 μl。

2　结果与讨论

2.1　方法的精密度研究　按 1.3 试样预处理和 1.4 分析方法的色谱检测条件,使用浓度为 5.0 mg/L 的 37 种有机磷农药混合标准溶液作加标空白基质测定,重复进样测定 6 次,结果见表 1。6 次平行检测结果的相对标准差最小为 1.142 8 %,最大仅为 5.314 2 %,在所选用的仪器条件下,同一试样的重现性较好。

2.2　方法检测限　按 1.4 分析方法的色谱检测条件,测得 37 种有机磷农药的最低检出量结果见表 1。从表 1 中的结果可以看出:FPD 对各种有机磷农药的响应值可达 ng 级,其中磷胺的最低检出量最大,为 0.565 2 ng,甲胺磷的最低检出量最小,为 0.033 6 ng,但是从其线性回归方程式可以看出,甲胺磷的线性斜率比较大,且 b 值为负值,随进样浓度的降低其响应值也迅速降低,所以其最低检出量的计算值和实测值有偏差。下面是各种农药最低检出量的计算公式。

$$\text{农药最低检出量} = \frac{(3 \times \text{仪器噪声}) \times \text{标准品浓度} \times \text{进样量}}{\text{标准品峰高}}$$

2.3　方法的检测线性　本试验采用外标定量的检测方法,将 37 种有机磷混合标准溶液的母液稀释成一系列不同浓度的标准溶液(0.4、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mg/L)。在上述色谱操作条件下进样检测,得到有机磷农药的进样浓度与 GC - FPD 的响应线性关系(结果见表 1),并计算得线性回归方程式。表中数值均为 3 次平行检测结果的平均值,大多数农药的线性相关系数大于0.999 0,其中敌敌畏的线性相关系数最小,为0.994 3(见图 2),甲基对硫磷的线性相关系数最大,为0.999 9(见图 3)。

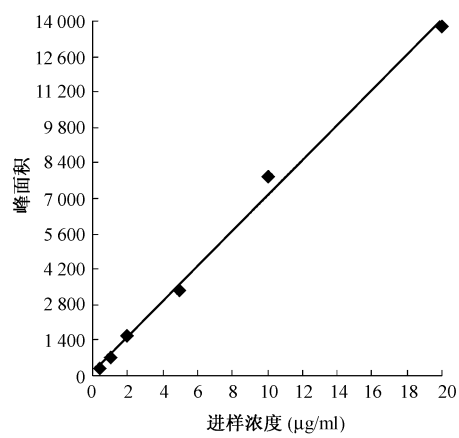

图 2　敌敌畏检测线性关系图

2.4　方法添加回收率　分别在新鲜蔬菜的空白试样中加入有机磷农药的标准溶液(设 0.05、0.1、0.5、

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

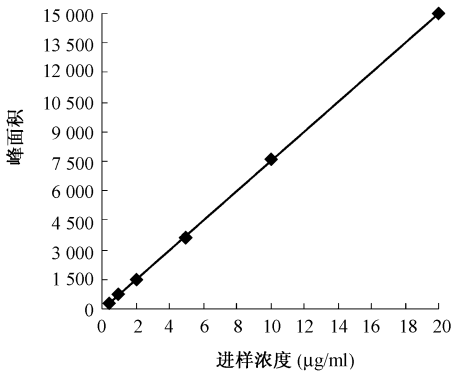

图 3　甲基对硫磷检测线性关系图

1.0 和 2.0 mg/ kg5 个浓度梯度)。按上述前处理和分析检测方法,测定有机磷农药在蔬菜试样中的添加回收率(结果见表 2)。从表 2 可以看出,有机磷农药不同添加水平的回收率有一定的差异,随添加浓度水平的增高,回收率有上升的趋势。方法的添加回收率结果符合农药残留检测的要求。

2.5　讨论

2.5.1　提取溶剂的选择　参考蔬菜农药残留量测定的国家标准方法和美国 CDFA 农药多残留分析方法,本方法采用乙腈作为提取剂[3]。丙酮和乙腈都具有极性大,穿透力强的特点,特别是对敌百虫、敌

表 1　37 种有机磷农药方法学检测参数

编号	农药名称	保留时间(min)	最低检出量(ng)	相对标准差	线性回归方程式	相关系数
1	敌百虫	3.599	0.2364	1.3789	$y = 364.95x - 30.463$	0.9998
2	敌敌畏	7.185	0.0406	1.9814	$y = 697.49x + 42.220$	0.9943
3	甲胺磷	7.939	0.0336	1.8214	$y = 1248.90x - 352.370$	0.9992
4	乙酰甲胺磷	10.322	0.0938	1.5328	$y = 705.81x - 588.44$	0.9973
5	灭线磷	10.711	0.0425	1.7287	$y = 955.80x + 65.473$	0.9993
6	甲拌磷	11.493	0.0583	2.3471	$y = 850.12x + 39.173$	0.9991
7	氧化乐果	12.688	0.1341	1.7392	$y = 605.49x - 395.500$	0.9981
8	二嗪硫磷	13.534	0.3285	1.1428	$y = 174.44x + 71.915$	0.9988
9	乙拌磷	13.700	0.0810	2.4807	$y = 850.98x + 28.168$	0.9995
10	异稻瘟净	14.729	0.1112	1.9142	$y = 686.80x + 39.383$	0.9995
11	氯唑磷	14.897	0.1270	1.8469	$y = 615.48x + 76.417$	0.9995
12	久效磷	15.089	0.1531	1.4747	$y = 767.83x - 337.890$	0.9990
13	乐果	15.660	0.1053	1.2792	$y = 782.37x - 55.897$	0.9995
14	甲基毒死蜱	15.800	0.1391	1.8676	$y = 623.20x + 51.364$	0.9995
15	磷胺	15.988	0.5652	5.3142	$y = 206.26x - 121.460$	0.9981
16	皮蝇硫磷	16.374	0.1338	1.4192	$y = 669.81x + 73.218$	0.9993
17	甲基立枯磷	16.550	0.1187	1.7236	$y = 783.98x + 61.507$	0.9994
18	甲基嘧啶磷	17.235	0.1383	1.6175	$y = 722.65x + 102.330$	0.9992
19	毒死蜱	18.473	0.1945	1.4238	$y = 571.96x + 52.443$	0.9996
20	甲基对硫磷	18.751	0.1510	1.4207	$y = 752.30x - 25.193$	0.9999
21	嘧啶磷	19.936	0.2129	1.6942	$y = 592.40x + 88.649$	0.9995
22	马拉硫磷	20.220	0.0938	1.8628	$y = 1417.10x + 41.558$	0.9996
23	杀螟硫磷	20.521	0.2095	3.6725	$y = 670.37x - 61.792$	0.9996
24	对硫磷	22.359	0.1948	1.7905	$y = 749.13x + 76.698$	0.9995
25	乙基溴硫磷	23.786	0.2032	1.5771	$y = 798.00x + 104.130$	0.9993
26	喹硫磷	24.174	0.4620	1.8649	$y = 365.35x + 15.884$	0.9994
27	灭蚜磷	27.084	0.4553	1.6164	$y = 733.71x + 0.3326$	0.9998
28	硫丙磷	28.527	0.4064	1.6547	$y = 504.26x + 8.3028$	0.9998
29	杀扑磷	28.701	0.1249	1.3630	$y = 573.88x - 11.611$	0.9995
30	丙溴磷	31.080	0.1405	1.6191	$y = 567.43x + 22.862$	0.9994
31	乙硫磷	32.146	0.0442	1.4268	$y = 1091.50x + 118.630$	0.9992
32	克瘟散	32.259	0.1072	1.6265	$y = 614.10x - 66.054$	0.9992
33	三唑磷	35.827	0.1176	2.7807	$y = 604.93x - 29.980$	0.9994
34	苯硫磷	35.676	0.1640	1.4055	$y = 643.34x + 31.385$	0.9996
35	哒嗪硫磷	36.009	0.2182	1.8087	$y = 537.49x - 61.157$	0.9996
36	亚胺硫磷	38.162	0.3075	2.3718	$y = 421.17x - 151.450$	0.9986
37	伏杀硫磷	38.429	0.3889	1.4582	$y = 395.42x - 40.023$	0.9997

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2　方法添加回收率试验结果　($n = 3$)

农药名称	0.05 mg/kg		0.1 mg/kg		0.5 mg/kg	
	回收率($\bar{x} \pm s$)(%)	*RSD*(%)	回收率($\bar{x} \pm s$)(%)	*RSD*(%)	回收率($\bar{x} \pm s$)(%)	*RSD*(%)
敌百虫	85.82 ±16.04	18.69	91.76 ±8.26	9.00	101.60 ±4.99	4.91
敌敌畏	71.29 ±14.14	19.84	75.53 ±5.87	7.77	81.18 ±3.37	4.15
甲胺磷	54.57 ±9.34	17.11	55.89 ±3.64	6.52	61.69 ±3.03	4.91
乙酰甲胺磷	65.58 ±15.13	23.07	63.64 ±5.30	8.35	91.41 ±2.38	2.60
灭线磷	87.09 ±13.19	15.14	86.01 ±5.86	6.81	98.41 ±4.79	4.87
甲拌磷	86.42 ±14.01	16.22	84.24 ±4.80	5.70	94.28 ±4.95	5.25
氧化乐果	68.07 ±15.81	23.22	60.65 ±4.80	7.91	92.09 ±3.23	3.50
二嗪硫磷	87.43 ±14.30	16.35	89.32 ±7.28	8.15	96.87 ±7.26	7.50
乙拌磷	84.25 ±13.37	15.87	82.76 ±5.06	6.12	85.82 ±5.61	6.54
异稻瘟净	83.69 ±13.02	15.56	83.44 ±5.29	6.34	96.78 ±4.96	5.12
氯唑磷	86.82 ±15.78	18.18	84.20 ±4.93	5.85	97.21 ±5.02	5.16
久效磷	61.61 ±9.35	15.18	65.75 ±3.30	5.02	90.37 ±3.51	3.88
乐果	78.20 ±7.97	10.19	78.74 ±3.04	3.86	96.63 ±3.23	3.34
甲基毒死蜱	85.93 ±12.19	14.19	81.99 ±3.85	4.70	96.65 ±4.25	4.40
磷胺	68.00 ±12.31	18.10	70.56 ±2.84	4.03	96.66 ±3.75	3.88
皮蝇硫磷	86.51 ±9.86	11.39	81.32 ±3.03	3.73	96.62 ±5.35	5.54
甲基立枯磷	87.38 ±10.72	12.27	82.93 ±4.57	5.51	95.91 ±4.81	5.02
甲基嘧啶磷	85.77 ±10.67	12.44	82.58 ±4.97	6.01	96.66 ±4.76	4.93
毒死蜱	88.75 ±9.27	10.45	84.30 ±4.86	5.76	95.89 ±5.18	5.40
甲基对硫磷	84.77 ±9.54	11.26	79.75 ±3.58	4.49	95.09 ±4.23	4.45
嘧啶磷	88.22 ±10.78	12.22	83.99 ±5.27	6.27	96.81 ±5.61	5.80
马拉硫磷	90.88 ±10.17	11.19	85.84 ±4.01	4.67	107.37 ±4.94	4.60
杀螟硫磷	85.37 ±10.60	12.42	80.86 ±3.83	4.74	97.23 ±5.39	5.54
对硫磷	86.55 ±11.60	13.40	83.84 ±4.97	5.93	96.70 ±5.24	5.42
乙基溴硫磷	87.44 ±11.05	12.63	82.93 ±4.65	5.61	96.37 ±5.36	5.56
喹硫磷	83.25 ±11.22	13.47	80.92 ±4.56	5.64	97.13 ±6.09	6.27
灭蚜磷	86.38 ±12.17	14.09	87.01 ±8.06	9.27	97.89 ±5.20	5.31
硫丙磷	82.79 ±9.74	11.77	83.13 ±6.34	7.63	96.46 ±4.98	5.17
杀扑磷	82.62 ±6.81	8.24	79.24 ±3.90	4.93	96.13 ±2.91	3.02
丙溴磷	85.95 ±9.10	10.58	82.25 ±3.59	4.37	103.62 ±3.61	3.49
乙硫磷	85.87 ±10.90	12.69	82.37 ±5.05	6.13	95.11 ±5.16	5.42
克瘟散	74.64 ±9.54	12.78	64.80 ±9.46	14.59	97.49 ±3.80	3.90
三唑磷	83.99 ±10.03	11.95	81.79 ±4.23	5.17	94.19 ±3.72	3.94
苯硫磷	87.52 ±9.53	10.88	83.98 ±3.85	4.59	98.33 ±2.98	3.03
哒嗪硫磷	81.10 ±7.92	9.77	78.85 ±3.93	4.99	91.32 ±2.54	2.79
亚胺硫磷	76.67 ±9.02	11.76	68.96 ±8.64	12.54	98.54 ±4.37	4.43
伏杀硫磷	87.99 ±5.67	6.45	80.69 ±4.47	5.53	103.76 ±3.07	2.96

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表　　表 2　方法添加回收率试验结果(续)

农药名称	1.0 mg/kg		2.0 mg/kg	
	回收率($\bar{x}\pm s$)(%)	*RSD*(%)	回收率($\bar{x}\pm s$)(%)	*RSD*(%)
敌百虫	97.29 ±8.47	8.71	86.41 ±7.41	8.58
敌敌畏	95.82 ±16.34	17.06	104.99 ±5.38	5.13
甲胺磷	73.51 ±10.28	13.98	80.15 ±6.26	7.81
乙酰甲胺磷	102.36 ±12.81	12.52	105.58 ±6.82	6.46
灭线磷	94.76 ±3.89	4.10	112.51 ±4.64	4.12
甲拌磷	91.09 ±2.17	2.38	102.86 ±4.70	4.57
氧化乐果	90.49 ±2.63	2.91	112.05 ±8.43	7.52
二嗪硫磷	98.48 ±1.98	2.01	92.28 ±5.29	5.74
乙拌磷	92.70 ±9.83	10.61	95.89 ±4.92	5.13
异稻瘟净	104.92 ±8.26	7.87	105.25 ±4.32	4.10
氯唑磷	104.31 ±8.02	7.69	103.05 ±4.29	4.16
久效磷	96.41 ±5.23	5.43	111.22 ±5.33	4.80
乐果	100.97 ±7.84	7.76	114.84 ±4.63	4.03
甲基毒死蜱	100.23 ±6.22	6.21	106.58 ±4.70	4.41
磷胺	91.04 ±11.71	12.86	102.99 ±11.89	11.55
皮蝇硫磷	99.81 ±6.16	6.17	96.70 ±4.69	4.85
甲基立枯磷	103.93 ±8.83	8.49	104.03 ±4.81	4.62
甲基嘧啶磷	104.25 ±8.71	8.35	112.64 ±18.42	16.35
毒死蜱	101.78 ±6.32	6.21	99.95 ±4.53	4.54
甲基对硫磷	99.06 ±6.88	6.95	110.77 ±4.23	3.82
嘧啶磷	102.95 ±7.05	6.85	102.42 ±4.57	4.46
马拉硫磷	108.01 ±4.80	4.45	114.34 ±5.68	4.97
杀螟硫磷	99.32 ±6.57	6.62	100.48 ±5.76	5.74
对硫磷	104.18 ±8.57	8.22	104.14 ±4.66	4.47
乙基溴硫磷	104.21 ±8.89	8.53	104.75 ±5.16	4.93
喹硫磷	96.65 ±4.27	4.41	87.98 ±6.13	6.97
灭蚜磷	101.91 ±2.97	2.91	97.15 ±4.90	5.05
硫丙磷	99.49 ±7.40	7.44	102.41 ±8.26	8.07
杀扑磷	95.31 ±3.31	3.48	112.06 ±5.08	4.53
丙溴磷	105.99 ±5.31	5.01	98.03 ±6.11	6.24
乙硫磷	103.62 ±10.47	10.10	105.52 ±4.74	4.49
克瘟散	88.97 ±7.78	8.75	110.85 ±7.39	6.67
三唑磷	100.93 ±9.59	9.50	111.12 ±4.41	3.97
苯硫磷	99.16 ±7.47	7.54	108.76 ±5.32	4.89
哒嗪硫磷	101.06 ±14.59	14.43	104.59 ±4.33	4.14
亚胺硫磷	98.91 ±9.77	9.88	103.03 ±6.10	5.92
伏杀硫磷	100.91 ±13.36	13.24	109.82 ±5.70	5.19

敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷等极性大的农药的提取效果比较好[4],但是新鲜的蔬菜和水果一般含水量都比较大,丙酮和水的分离效果不好,加入氯化钠分层后,有机相还含有大量的水分,不利于提取液的浓缩,加入二氯甲烷反萃取,容易产生乳化[5]。用乙腈提取,加入氯化钠后,水相和有机相能够完全分开,分层清晰,并且简化了提取步骤。

比较了乙腈提取和欧共体 DFG - S19 农药多残留分析方法乙酸乙酯 + 环己烷的提取方法[6],结果证明:乙腈对上述 4 种极性比较大的农药的提取效果比乙酸乙酯 + 环己烷的提取效果好,对其它农药的提取效果相差不大,所以本方法选用乙腈作为提取溶剂。

2.5.2　净化材料的选择和淋洗曲线试验[3]　蔬菜和水果样品中含有大量的色素和糖类物质,如果试样的前处理不好,会对色谱柱造成污染,使色谱柱的分离效果下降,缩短色谱柱的使用寿命,并干扰色谱测定。采用活性炭进行净化,可以除去色素,但活性炭对很多有机磷农药吸附比较大,方法回收率不高[7],中性氧化铝、弗罗里硅土、硅胶等吸附剂对敌百虫、敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷 4 种有机磷农药的吸附很大,淋洗困难,且对试样色素的去除效果不佳。本方法参考欧共体 DFG - S19 农药多残留分析的试样净化方法,采用聚苯乙烯凝胶(Bio-Beads S - X_3)填料对试样进行净化,用乙酸乙酯 + 环己烷对色

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

谱柱进行淋洗[9]。

凝胶渗透色谱是依靠被分离物质本身分子量的大小对样本进行分离的,凝胶本身与被分离试样之间没有相互作用,被分离物质在分离过程中不会发生化学变化。在凝胶渗透色谱中大分子物质将首先被洗脱出来,如油脂、类脂化合物、聚合物、蛋白质、色素及类固醇等,而小分子物质(如农药等)则扩散进入凝胶孔内,较晚流出色谱柱[10]。凝胶渗透色谱的条件温和,对农药的性质没有特殊要求,不同类型的农药可同时分析,而大多数有机磷农药的分子量比较集中,它们在凝胶柱中被洗脱出来的时间比较集中,再加上在一个固定的淋洗系统中,凝胶可以被反复使用,所以利用聚苯乙烯凝胶(Bio - Beads S - X_3)填料净化样本中的残留农药,技术成熟,廉价,而且净化效果和回收效果良好。本方法使用了自动高压凝胶渗透色谱仪,通过对仪器条件的设置,实现了加压和收集特定馏分的目的,大大缩短了试样净化的时间。同欧共体 DFG - S19 农药多残留分析的凝胶净化标准方法相比,本方法采用小口径凝胶色谱柱,并降低进样量,减小溶液的淋洗速度,大大节省了溶剂用量,降低了成本。

2.5.3 色谱条件的选择 本方法选用 OV - 1701 毛细管色谱柱对多种有机磷农药进行分离[11]。采用分段程序升温以及程序升压的色谱条件,在保证 37 种有机磷农药在色谱柱上的充分分离的基础上,尽量减少了分离所用的时间,缩短了整个农药残留的分析时间。一般的蔬菜、水果试样因 FPD 检测器的高选择性,杂质峰很少,基本没有干扰,但像韭菜、葱、蒜等试样的杂质峰干扰却十分严重,在本方法所选用的色谱条件下,韭菜、葱、蒜等试样中的杂质一般集中于 8 min 之前出峰,在 8 min 之后的色谱图上基本没有杂质峰干扰,在本方法所检测的农药中,10 min 之前只有敌百虫、敌敌畏、甲胺磷 3 种有机磷农药出峰,再加上凝胶色谱柱的净化作用,在本方法所选用的色谱条件下,能保证韭菜、葱、蒜等试样中的杂质与所检测农药峰的充分分离。

2.6 样品分析 采用本方法测定了 400 多份各种新鲜蔬菜样品和 100 多份水果样品,阳性样品的检出率与季节的相关性较大,一般夏季的检出率较高。在浙江省地区以敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、毒死蜱、三唑磷检出率较高。本方法的结果重现性良好,方法精密度高,添加回收率以及最低检测限等均符合农药残留分析的要求。同时该方法也适合水果样品中有机磷农药的检测。

2.7 有机磷农药气相色谱图 见图 4～图 8。

2.8 采用先用乙腈一次性提取试样,再往提取液中加氯化钠,并完全收集有机相的提取方法,既减少了反萃取的二次步骤的繁琐和二次步骤引起的二次损失,又避免了 CDFA 多残留分析方法前处理粗糙,定量不够准确的缺点。

2.9 凝胶色谱的应用提高了方法的回收率,并取得良好的净化效果,特别是对韭菜、葱、蒜等样品,可保证样品中的残留农药与其它杂质得到很好的分离,基本克服了杂峰干扰,减少了对色谱柱的污染。

2.10 OV - 1701 毛细管色谱柱对多种有机磷农药的分离效果良好,经采用分段程序升温以及程序升压的色谱条件,在保证 37 种有机磷农药在色谱柱上的充分分离的同时,又缩短了整个农药残留的分析时间。FPD 检测器的高选择性,基本排除了杂质峰的干扰。

综上所述,本方法具有操作简便,重现性好,杂质干扰少,测定结果可靠,灵敏度高等特点。无论在多组分有机磷快速定量检测,或在突发性有机磷中毒检测中均具有较好的适用性。

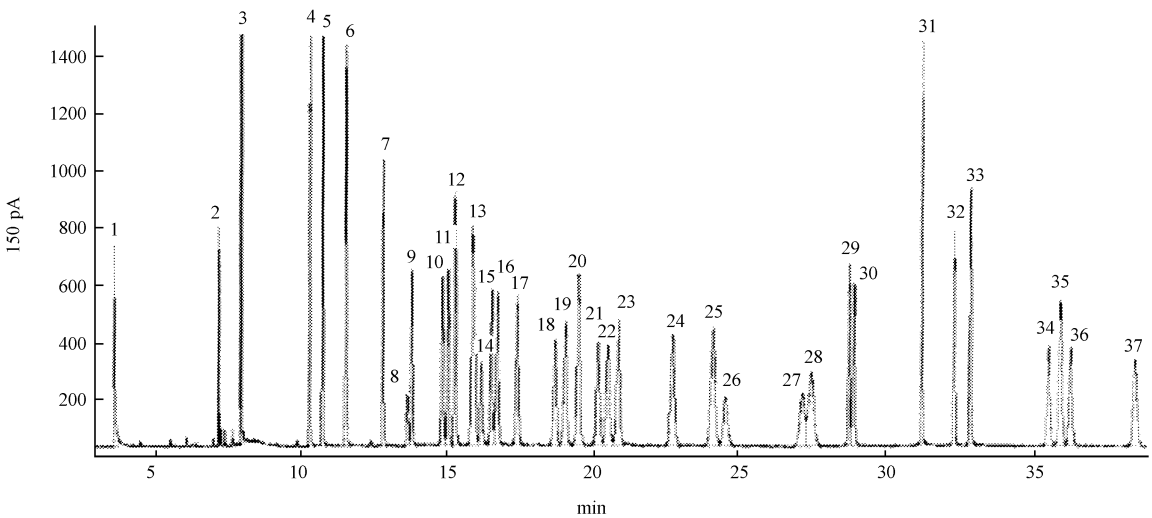

图 4 37 种有机磷标准色谱图

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

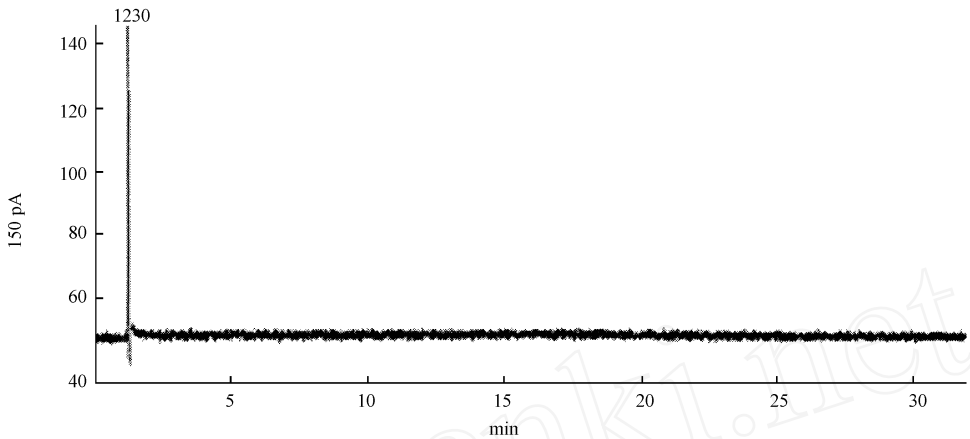

图 5　青菜阴性样品色谱图

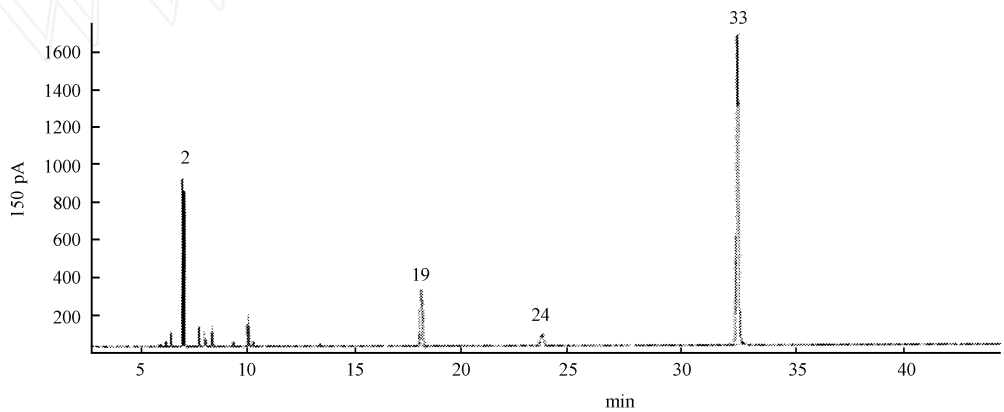

图 6　青菜阳性样品色谱图

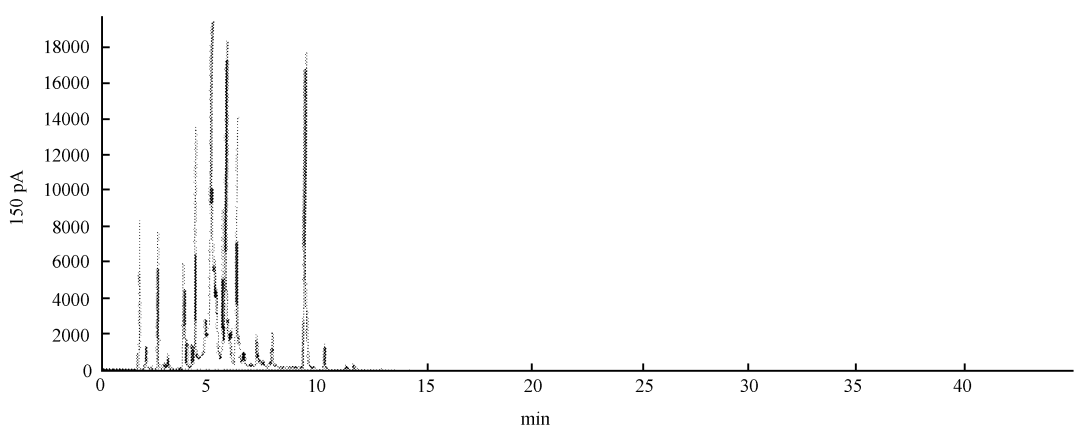

图 7　韭菜样品色谱图

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

大茶药中毒样品中钩吻生物碱的快速检测

黄玉玲　王志城
(梅州市疾病预防控制中心,广东　梅州　514021)

摘　要:梅州山区常有误食大茶药类植物煲汤引起食物中毒的事件发生,因此必须建立一种快速、简便的钩吻生物碱检测方法,以便为抢救中毒者提供实验室依据。取引起食物中毒的汤料植物,用0.3 mol/L醋酸溶液浸泡后,浸泡液调至碱性,用乙醚提取,挥干乙醚后,残渣用"重铬酸钾-硫酸反应"和"钒硫酸反应"进行定性检测,同时用已知可食用的植物(马蓝等)做阴性对照。在几起此类食物中毒事件中,汤料植物均检出钩吻生物碱。本法操作简便,试剂易得,结果易于辨别,不需使用贵重仪器,适合在基层疾病预防控制中心检验室推广使用。

关键词:生物碱;钩吻;中毒;化学,分析

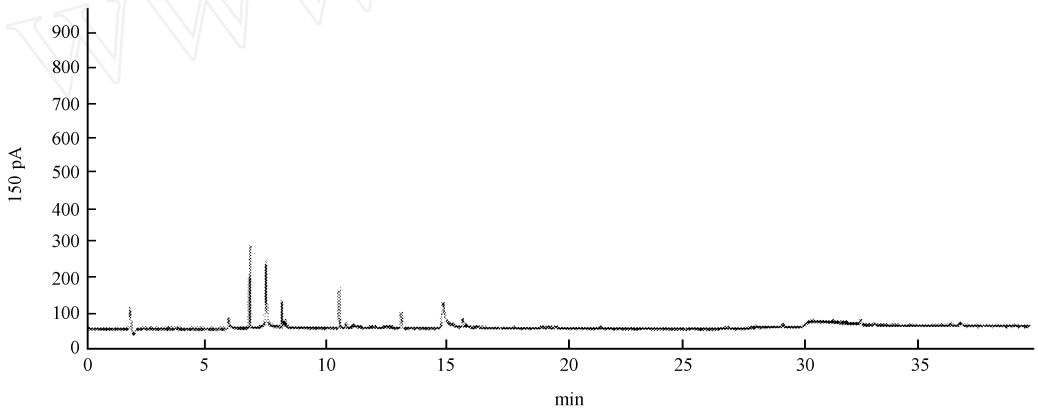

图8　经凝胶色谱柱净化后的韭菜样品色谱图

参考文献

[1] 默涛. 农药残留限量分析方法[M]. 上海:上海科学技术出版社,1992.5.
[2] 陶传江. 蔬菜样本柱层析净化研究[J]. 农药科学与管理,2001,2(22).
[3] 虞云龙. 有机磷有机氮农药的多残留分析[J]. 上海环境科学,1991,10(7):27-29.
[4] 食品分析大全第一卷[M]. 北京:高等教育出版社,1997.
[5] 农药商品大全[M]. 北京:中国商业出版社,1998.
[6] Carolyn M Makovi, Bernadette M McMahon. Pesticide analytical manual 1994 VI[M]. 3rd Edition.
[7] Alifornia Department of Food and Agriculture Mutiresidue Screen for Pesticides in Fruits and Vegetables[Z].
[8] Unshi Miyamoto. Extraction and liquid-solid chromatography cleanup procedures for the direct analysis of four pyrethroid insecticides in crops by gas-liquid chromatography[J]. J Pesticides sci,1978,3:119-123.
[9] Tan Hans-Jüigen. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection. State-of-the-art use of modified DFG-multimethod S19 and automated data evaluation[J]. J Chromatogr A, 2000,892(1-2):347-377.
[10] Jover Eric, Maria Bayona, Josep. Trace level determination of organochlorine, organophosphorus and pyrethroid pesticides in lanolin using gel permeation chromatography followed by dual gas chromatography and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometric confirmation[J]. Journal of Chromatography A, 2002,950:213-220.

[收稿日期:2005-05-16]

中图分类号:R15;TQ453.22;TQ450.263　**文献标识码**:B　**文章编号**:1004-8456(2006)02-0127-08

作者简介:黄玉玲　女　副主任技师

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net