

食物中毒

一起可疑食物中毒样品中克百威的检测分析

王学琴, 高贵桃, 胡建英, 赵玉婷, 陈涛

(宁夏疾病预防控制中心, 宁夏 银川 750004)

摘要:目的 快速、准确地检测出引起化学性食物中毒的有毒物质及其含量, 为化学食物中毒应急处置提供科学依据。方法 根据食物中毒调查及处理原则, 采用 NY/T 761—2008 的方法中气相色谱(GC/FPD)和高效液相色谱柱后衍生法、荧光光度法, 对基层疾控中心送检的 2 份可疑食物进行农药残留量测定。结果 分别在浸泡的粉条和鸡蛋炒粉条中检测出高浓度的克百威 27.0 和 5.4 g/kg。结论 本次化学性食物中毒由克百威引起。

关键词:化学性食物中毒; 毒物; 克百威

中图分类号: R155.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2013)03-0282-03

Analysis on suspected food poison case caused by carbofuran

Wang Xueqin, Gao Guitao, Hu Jianying, Zhao Yuting, Chen Tao

(Ningxia Center for Disease Control and Prevention, Ningxia Yinchuan 750004, China)

Abstract: Objective To determine chemical toxins in food poisoning and its contents fast and accurately, and provide a scientific basis for emergency response. **Methods** According to the investigation and processing principles for food poisoning, HPLC with column derivatization reaction and fluorescence detection were used for 2 suspected food poisoning samples sent by local CDC following NY/T 761 - 2008. **Results** High concentrations of carbofuran (27.0 and 5.4 g/kg) were detected in white noodles and fried egg noodles vermicelli. **Conclusion** This chemical poisoning case was caused by carbofuran.

Key words: Chemical poisoning case; poison; carbofuran

化学性食物中毒属偶然性和突发性事件, 由于对引起食物中毒的可疑样品检测属于盲样检验, 需要进行多次筛查工作, 能否快速找出食物中毒的真正原因是衡量疾控系统实验室综合检验能力的一个重要指标^[1]。本实验室对基层疾控中心送检的 2 份可疑食物进行检测分析, 因经流行病学调查, 此次食物中毒中 6 名患者有共同进餐史, 临床实验室检测结果为胆碱酯酶活性异常降低, 符合有机磷和克百威(呋喃丹)中毒后的临床表现, 故本实验室采用气相色谱(GC/FPD)测定, 以标准物质保留时间定性, 以外标法定量^[2], 检测常见的 27 种有机磷, 用液相色谱柱后衍生法(HPLC)检测氨基甲酸酯类农药克百威。结果, 有机磷均未检出, 而检出了高浓度的氨基甲酸酯类农药克百威, 现将克百威检测过程报告如下。

1 材料与方

1.1 材料

1.1.1 样品

某县级疾控中心送检的中毒患者就餐剩余可疑食物 2 份。其中鸡蛋炒粉条和泡粉条各 1 份。

1.1.2 仪器与试剂

高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), 可进行梯度洗脱, 配有柱后衍生反应装置和荧光检测器、匀浆机、氮吹仪、固相萃取仪。乙腈、丙酮、正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯(均为色谱纯), 氯化钠、无水硫酸钠(均为分析纯), 氮气(纯度 > 99.9%), CARB-氨基柱。

柱后衍生化试剂: 氧化剂(Cat. NO CB130), OPA 稀释剂(Cat. NO CB910), 巯基乙醇(Thiofluor)(Cat. NO 3700-2000), 邻苯二甲醛(O-Phthalaldehyde, OPA)(Cat. NO 0120)。

标准物质: 灭多威[GBW(E) 081311]、克百威[GBW(E) 081312]、甲萘威[GBW(E) 081314]、残杀威[GBW(E) 081315]、异丙威[GBW(E) 081316]、仲丁威[GBW(E) 081317]、速灭威[GBW(E) 081318]均购自农业部环境质量监督检验测试中心。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机

收稿日期: 2013-03-18

作者简介: 王学琴 女 副主任检验技师 研究方向为卫生检验

E-mail: cdewxq@163.com

氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法》。

1.2.2 样品前处理

称取样品 10 g, 加入 20 ml 乙腈, 匀浆后超声提取 15 min, 过滤到预先加有 5 g 氯化钠的比色管中, 摇匀静置分层后取上层有机相 10 ml, 过无水硫酸钠干燥后氮气吹干, 用 3 × 1 ml 丙酮-二氯甲烷(1:1)溶解上样, 过 CARB-氨基柱, 并用 10 ml 丙酮-二氯甲烷(1:1)洗脱, 收集洗脱液。氮气吹干后用 2 ml 甲醇溶解, 过 0.45 μm 滤膜上机检测^[3-4], 用液相色谱柱后衍生法(HPLC)测定, 以标准物质保留时间定性, 以外标法定量。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm), 柱温 42 °C; 流动相: 甲醇-水, 梯度洗脱(见表 1)。荧光检测器: 激发波长 λ_{ex} = 330 nm, 发射波长 λ_{em} = 465 nm; 柱后衍生条件: 反应剂流速 0.3 ml/min; 水解反应器: 温度 100 °C, 池体积 0.5 ml; 衍生化反应器: 温度 = 室温, 池体积 0.1 ml; 液相色谱仪, 可进行梯度淋洗, 配有柱后衍生反应装置和荧光检测器(FLD)。

表 1 液相色谱流动相梯度表

Table 1 HPLC gradient table

时间(min)	流量(ml/min)	A%(甲醇)	B%(水)
0	1.00	18.0	82.0
0.50	1.00	18.0	82.0
29.00	1.00	70.0	30.0
29.10	1.00	100.0	0.0
30.00	1.00	100.0	0.0
31.00	1.00	18.0	82.0

2 结果与分析

2.1 色谱图

氨基甲酸酯类农药灭多威、速灭威、残杀威、克百威、甲萘威、仲丁威、异丙威 7 种混合标准, 按照“1.2.3 色谱条件”进样检测, 分离良好, 克百威的保留时间为 19.376 min, 色谱图见图 1。

2.2 样品检测

取混合标准溶液和前述方法处理并经稀释后的样品试液各 5 μl 进样, 色谱图见图 1、2、3。

2.3 结果计算

通过保留时间定性, 峰面积定量, 代入公式

$$\omega = \varphi \times \frac{V_3 \times V_1}{V_2 \times m},$$

计算得出浸泡的白粉条中克百威浓度 27.0 g/kg, 鸡蛋炒粉条中克百威浓度为 5.4 g/kg。

式中: ω—样品中氨基甲酸酯的质量浓度, mg/kg;

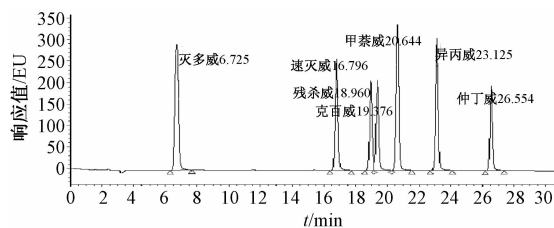


图 1 7 种氨基甲酸酯类农药混和标准溶液的色谱图
Figure 1 Standard solution chromatogram of mixed 7 kinds of carbamate pesticide

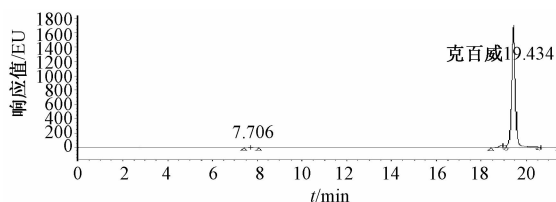


图 2 浸泡的白粉条试液色谱图
Figure 2 Test solution chromatogram of soaked white vermicelli

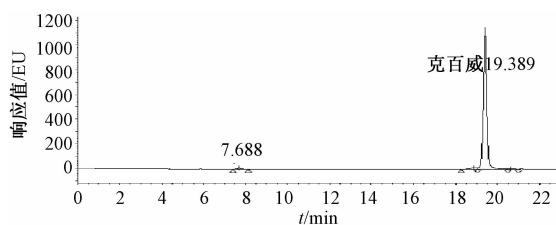


图 3 鸡蛋炒粉条试液色谱图
Figure 3 Test solution chromatogram of sauted eggs and vermicelli

φ—相当于标准曲线氨基甲酸酯标准的质量浓度, μg/ml;

m—样品质量, g;

V₁—提取溶剂体积, ml;

V₂—测定用提取液体积, ml;

V₃—净化后定容体积, ml。

3 讨论

氨基甲酸酯类化合物属于乙酰胆碱酯酶的抑制剂^[5], 在水果和蔬菜中的残留限量不得超过 5 ng/g^[6], 高效液相色谱荧光法是目前常用来测定蔬菜中氨基甲酸酯残留的方法^[7-8]。在本次实验室检测过程中, 我们在自制白粉条和炒粉条中检出高浓度的克百威, 故可确认此次食物中毒是一起因食用氨基甲酸酯类农药克百威污染过的食物引起的急性中毒事件。但由于对原样品中毒物浓度不知, 进样后出现平头峰, 导致色谱柱和检测器受到污染。故在今后对食物中毒可疑样品进行实验室检测时要控制到最小的进样量, 并且最好稀释后进样。

由于食物中毒可疑样品检测要求既要定性又要

定量,因此锁定直接引起中毒的样品也会为实验室检测出具报告争取时间。本次送检单位在送样前对疑似中毒样品进行鸽子喂养筛查,结果喂食过家庭自制白粉条和鸡蛋炒粉条的两只鸽子在短时间内死亡,从而锁定了中毒目标食物,这样就减少了筛查中毒样品的检测时间,此法在以后的中毒事件处理中值得借鉴。

食物中毒一般是在食物中和呕吐物或胃内容物以及血液中均检测到相同的毒物,才能为中毒事件提供强有力的证据。此次中毒事件未采集到真正的呕吐物等生物样本,只在共同进食的食物中检测到毒物,提醒现场流调人员注意在最佳时间采集生物样本相当重要。

参考文献

[1] 罗建波,刘礼平,黄伟雄,等.广东省疾控系统实验室化学性食物中毒检测能力的考核与初步评估[J].华南预防医学,

2009,35(1):20-24.

[2] 董新风,李丽敏,郭爱静,等.固相萃取-气相色谱双检测器法测定蔬菜中26种有机磷农药残留量[J].中国食品卫生杂志,2012,24(1):41-44.

[3] 朱盼,苗虹,杜娟,等.食品中农药多残留检测新技术研究进展[J].食品安全质量检测学报,2013,4(1):3-10.

[4] 陈小萍,林升清.食品中农药残留分析前处理技术应用进展[J].中国食品卫生杂志,2007,19(1):62-65.

[5] 胡建英,杨维,高贵桃.高效液相色谱-柱后衍生荧光光度法测定蔬菜中氨基甲酸酯类农药的残留量[J].宁夏医学杂志,2012,34(7):623.

[6] 郝学飞,董小海,钟红舰.氨基甲酸酯类农药残留检测方法对比研究[J].食品科学,2010,31(2):183-184.

[7] 刘长武,刘潇威,翟广书,等.固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜、水果中的氨基甲酸酯杀虫剂及其代谢物残留[J].色谱,2003,21(3):255-257.

[8] 吴刚,王华雄,俞春燕,等.加速溶剂萃取-GPC液相色谱柱后衍生化测定动物源性食品中多种氨基甲酸酯类农药残留量[J].中国食品卫生杂志,2008,20(5):409-412.

《首都公共卫生》2013年征稿征订启事

《首都公共卫生》是北京市卫生局主管、北京市疾病预防控制中心主办的国内外公开发行的公共卫生科技期刊。

《首都公共卫生》坚持以宣传和贯彻预防为主的公共卫生工作方针的办刊宗旨和原则,秉承为北京市预防医学和公共卫生事业服务的理念,立足北京,面向全国,积极报道和介绍公共卫生领域和预防医学的研究成果、工作经验,推广和传播卫生科技信息,是展示预防医学和卫生防病实用技术的窗口、是卫生工作者借鉴工作思路和交流工作经验的平台。

本刊设置的主要栏目:政策导航、专家论坛、专题报道、论著、综述、调查研究、实验研究、健康教育、卫生检验监测、卫生管理、突发公共卫生事件案例分析、短篇报道、继续教育、经验交流、他山之石等。

本刊读者对象:全国疾病预防控制、卫生监督、卫生行政管理、健康教育工作者和医学院校师生等。

订阅与投稿:逢双月20日出版,大16开,48页。每期定价7元,全年订价42元(刊号:CN11-5533/R,ISSN1673-7830);欲投稿作者请将稿件及个人联系方式通过邮件发至我刊邮箱。

欢迎广大读者订阅、来稿!

预订款可汇至以下地址(请勿寄给个人)。

邮寄地址:北京市东城区和平里中街16号,《首都公共卫生》编辑部

邮政编码:100013 联系人:徐波 仇蕊

联系电话:(010)64407286 电子信箱:shdggwsh@163.com

或转帐至(开户银行):北京银行和平里支行

帐号:7001201120005-26 户名:北京市疾病预防控制中心