

实验技术与方法

QuEChERS 法结合在线凝胶色谱-气相色谱/质谱法
测定人体尿液中 34 种农药残留荣维广¹, 阮华², 吴建¹, 马永建¹, 吉文亮¹, 刘华良¹, 宋宁慧³

(1. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009; 2. 江苏辉丰农化股份有限公司, 江苏 盐城 224100; 3. 环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘要:目的 建立 QuEChERS 方法结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱系统用于人尿中 34 种中高毒农药的快速筛查方法。方法 研究 QuEChERS 各因素如萃取剂、萃取剂用量、萃取次数和净化吸附剂种类对尿样提取净化效果的影响。采用选择离子监测模式, 外标法测定人尿中 34 种农药含量。结果 34 种农药在人尿中的检出限为 0.05~3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 在 0.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ 添加水平的平均回收率为 81.1%~108.8%, 相对标准偏差(RSD)为 2.7%~10.4%。结论 本法具有操作便捷、通用性强等特点, 适用于人尿中 34 种农药残留的快速筛查与检测。

关键词: QuEChERS; 凝胶色谱-气相色谱/质谱; 尿液; 农药残留; 快速筛查

中图分类号: R155; O6-33 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)03-0253-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.03.007

Determination of 34 pesticides in urine with QuEChERS-on line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry

RONG Wei-guang, RUAN Hua, WU Jian, MA Yong-jian, JI Wen-liang, LIU Hua-liang, SONG Ning-hui
(Jiangsu Center for Disease Prevention and Control, Jiangsu Nanjing, 210009)

Abstract: Objective A method for the simultaneous determination of 34 pesticides in urine by QuEChERS coupled with on line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry (GPC-GC/MS) was developed. **Methods** The effect of extraction and purification which the extraction and combinations of sorbent involved were investigated. The identification and quantification were performed by GPC-GC/MS in SIM mode and external standard method. **Results** The LOD of this method ranged from 0.05-3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N=3$) in urine, the average recoveries of 34 pesticides for samples spiked at 0.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ ranged from 81.1%-108.8% with the relative standard deviations (RSD, $n=6$) less than 10.4%. **Conclusion** The convenient operation and versatility of this method is suitable for the fast screening and detection of 34 pesticide residues in urine.

Key words: QuEChERS; gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry; urine; pesticide residues; fast screening

自上世纪 50 年代以来,为减少病、虫、草等有害生物给粮食和其他农产品带来的损失,缓解人类因人口迅速增长产生的粮食供应不足的压力,大量有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类农药被广泛运用于病虫害的防治。农药残留进入环境中,对水体、土壤以及生物造成巨大的危害,并

通过食物链传递给人类,从而危害人类健康。

本研究所选择的 34 种农药包括鼠药均属于中高毒性农药。其中有部分农药在实际生产活动中并不使用,但考虑到人为恶意投毒、农产品保存运输过程中交叉污染等可能性的存在而一并纳入研究范围。本研究旨在通过建立尿液中农药残留的快速检测技术而为突发中毒事件的快速检测提供技术支持,也可对人体尿液的农药残留状况进行监测和风险评估。目前对尿液中农残检测的研究主要集中于样品前处理和检测技术两个方面。样品前处理方法主要有液液萃取^[1-2]、固相萃取^[3-4]、固相微萃取^[5-7]、微波萃取^[8]等;测试方法有气相色谱法^[5-6,8]、液相色谱法^[1]、气相色谱-质谱串联法^[3,7,9]、液相色谱/质

收稿日期:2015-01-30

基金项目:国家自然科学基金(41101307);江苏省科技厅科技支撑计划项目(BE2010745);江苏省疾病预防控制中心“科教兴业工程”项目(JKRC2011030)

作者简介:荣维广 男 主管技师 研究方向为理化检验研究
Email:rongweiguang@sohu.com

通讯作者:宋宁慧 女 副研究员 研究方向为农药环境行为和毒理研究
Email:snh@nies.org.

谱法^[10-12]等。人体尿液中的农药残留浓度较低,若想在突发中毒事件中通过尿液的检测快速出具报告,采用传统前处理和检测技术远远不能满足要求。本研究国内首次采用 QuEChERS 法结合在线凝胶色谱-气相色谱/质谱法(GPC-GC/MS)对人体尿液中的农药残留进行检测,试验证明该方法能对人体尿液中的农药残留快速、灵敏、高选择性地检测,对于突发中毒事件的应急处置工作具有重要的意义。

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

在线凝胶色谱-气相色谱/质谱检测仪(Prep-Q2010,日本 Shimadzu),Shodex CLNpak EV-200AC 凝胶色谱柱(150 mm × 2 mm,美国 Dikma),惰性石英管(5 m × 0.53 mm)、DB-5MS 石英毛细管柱(5 m × 0.25 mm,0.25 μm)均购自美国 Agilent,台式高速冷冻离心机,高速万能粉碎机。

乙腈、丙酮、正己烷、环己烷均购自德国 Merck(色谱纯),石墨炭黑(GCB,美国 Supelco),*N*-丙基乙二胺(PSA)、十八烷基键合硅胶(C₁₈)填料均购自美国 Agilent;无水硫酸镁、无水醋酸钠、*D*-山梨醇均购自上海国药集团(均为优级纯,用作分析保护剂),甲拌磷、地虫硫磷、治螟磷、苯线磷、甲基对硫磷、对硫磷、特丁硫磷、乙基嘧啶磷、蝇毒磷、狄氏剂、异狄氏剂、克百威、氟虫腈(均为 100 mg/L,1 ml)、毒鼠强(200 mg/L,1 ml)标准物质均购自农业部环境保护科研监测所,久效磷、杀螟硫磷、甲胺磷、氯唑磷、丁基嘧啶磷、亚胺硫磷、乙硫磷、杀扑磷、甲基立枯磷、伏杀磷、丙溴磷、乙拌磷、丙线磷、三氯杀螨醇、林丹、氰戊菊酯、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT 标准物质均购自德国 Dr. Ehrenstorfer(均为 0.1 g 固体,纯度 ≥ 99.0%)。

1.2 方 法

1.2.1 样品前处理

准确称取尿液样品 2.00 g,加入到 10 ml 玻璃试管中,依次加入 2.00 ml 乙腈、0.50 g NaCl,涡旋震荡 1 min,2 000 r/min 离心 1 min;将 1.00 ml 上清液转入已加有 25 mg PSA、25 mg C₁₈、150 mg MgSO₄ 的 10 ml 玻璃试管中,涡旋震荡 1 min,用一次性注射器将溶液吸出,连接孔径为 0.45 μm 的有机相滤膜过滤至 10 ml 玻璃试管中,再取 0.50 ml 乙腈加入到含有吸附剂的试管中,重复操作一次;合并两次乙腈提取溶液,氮气吹干,用流动相丙酮-环己烷(3:7, V/V)定容至 1.00 ml,进行 GPC-GC/MS 分析,外标法定量。

1.2.2 标准溶液的配制

甲拌磷、地虫硫磷、治螟磷、苯线磷、甲基对硫磷、对硫磷、特丁硫磷、乙基嘧啶磷、蝇毒磷、狄氏剂、异狄氏剂、克百威、氟虫腈等 13 种农药每种标准品取用 2 支,毒鼠强取用 1 支,全部转移到 50 ml 容量瓶中。久效磷、杀螟硫磷、甲胺磷、氯唑磷、丁基嘧啶磷、亚胺硫磷、乙硫磷、杀扑磷、甲基立枯磷、伏杀磷、丙溴磷、乙拌磷、丙线磷、三氯杀螨醇、林丹、氰戊菊酯、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT 等 20 种农药每种标准品称取 10 mg 加入到 10 ml 容量瓶中,先用少量丙酮溶解,然后用正己烷定容,配制成质量浓度均为 1 000 mg/L 的储备液,吸取 200 μl 储备液转移到同一 50 ml 容量瓶中。配制成 34 种农药混合标准溶液,质量浓度均为 4 μg/ml。称取 5.00 g *D*-山梨醇(用作分析保护剂),用水溶解,转移到 50 ml 容量瓶中,配制成 100 g/L 的溶液。根据分析需要,用乙腈配制成所需浓度的混合标准溶液,每种标准溶液中含 1 mg/ml *D*-山梨醇。

1.2.3 仪器条件

凝胶渗透色谱(GPC)条件:Shodex CLNpak EV-200AC 凝胶色谱柱(150 mm × 2 mm),流动相为丙酮-环己烷(3:7, V/V)混合溶液,流速 0.1 ml/min,柱温 40 °C,进样量 10 μl。

气相色谱条件:进样口:程序升温-大体积进样口(PTV-LVI);升温程序:起始温度为 120 °C,保持 5.0 min,再以 100 °C/min 速率程序升温至 280 °C,保持 33.4 min;不分流进样,载气总流量 30 ml/min;隔垫吹扫流量 5 ml/min;柱流量 1.75 ml/min;进样口压力 120 kPa;色谱柱为惰性石英管(5 m × 0.53 mm),预柱为 DB-5MS 石英毛细管柱(5 m × 0.25 mm,0.25 μm),分析柱为 DB-5MS(25 m × 0.25 mm,0.25 μm);色谱柱升温程序:起始温度 82 °C,保持 5 min 后以 8 °C/min 速率程序升温至 300 °C,保持 7.75 min;载气为氦气,纯度 ≥ 99.999%;

质谱条件:电子轰击源(EI)70 eV;离子源温度 200 °C;接口温度 300 °C;选择离子监测模式。

2 结果与分析

2.1 萃取剂及萃取方式的选择

由于人体尿液含有大量水,正己烷不溶于水,与水易分层,且挥发较快,采用正己烷提取时,可明显提高工作效率,而尿液中的脂质在乙腈中的溶解度低,萃取过程更有选择性,因此本试验比较了正己烷和乙腈作为萃取剂的萃取效果。量取 2 份尿液样品各 2.00 ml,分别加入到 A、B 两支 10 ml 玻璃试管中,依次分别加入 50 μl 标准溶液(2 μg/ml)、

2.00 ml 正己烷和乙腈,其余操作按 1.2.1 部分进行。样品经不同萃取剂萃取后的净化效果见图 1。结果表明,采用正己烷萃取时,在 19.0 ~ 19.65 min 及 28.4 ~ 33 min 基质干扰较严重,而采用乙腈作为萃取剂时基质干扰较小;采用正己烷进行萃取时,对于有机氯及部分有机磷农药回收率及相对标准偏差(*RSD*)较为理想,而对于极性较大的农药(如甲胺磷、丙线磷、久效磷等 19 种农药)回收率并不理想,采用乙腈进行萃取时,全部待测物的回收率及 *RSD* 均较为理想,所以本研究选用乙腈作为萃取剂。

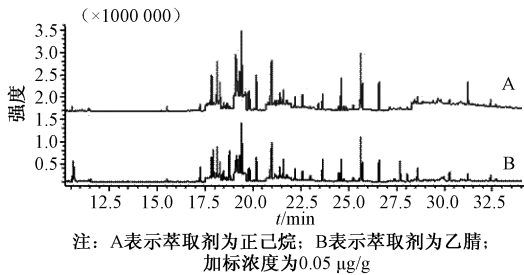


图 1 样品经 2 种不同萃取剂萃取后的净化效果

Figure 1 Purifying effect after urine extracted with two different extractant spiked at 0.05 µg/g

在确定萃取剂采用乙腈的基础上,本研究对比了一次萃取和多次萃取以及文献[10]中的萃取方法对 34 种农药回收率的影响。称取 3 份尿液样品各 2.00 ml,分别加入到 A、B(规格均为 10 ml)、C(规格为 50 ml)3 支玻璃试管中,分别加入 50 µl 标准溶液(2 mg/L);A 试管操作按 1.2.1 部分进行;B 试管在 1.2.1 部分基础上将 2.00 ml 乙腈改为 4.00 ml 乙腈,分 2 次提取,每次 2.00 ml,净化操作同 1.2.1 部分;依次在 C 试管中加入 6.00 ml H₂O、4.00 ml 乙腈、0.50 g NaOAc、2.00 g MgSO₄、涡旋 1 min,2 000 r/min 离心 1 min,取 2.00 ml 上清液,净化操作同 1.2.1 部分,试管 A、B、C 分别对应萃取方法 A、B、C。结果发现,采用 3 种不同的萃取方法进行萃取时,试验重复 6 次,34 种农药残留的回收率和 *RSD* 均良好。采用 1.2.1 部分的方法消耗试剂少,分析成本低且快速,见表 1。

2.2 净化剂的选择及用量

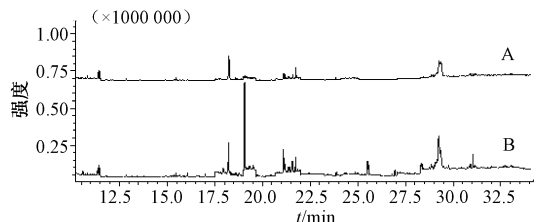
根据文献[1]采用液液萃取对人体尿液进行提取,提取液不经任何净化程序,直接进样分析。本研究为了验证使用 QuEChERS 前处理方法的必要性。按 1.2.1 部分处理样品,其中一份采用 QuEChERS 进行前处理,另一份只使用乙腈提取,不使用 d-SPE 净化(需加 150 mg MgSO₄)。试验发现,使用 QuEChERS 进行净化,色谱图基线更加平滑,杂质峰明显减少,见图 2。本仪器系统进样量较大,

表 1 3 种农药在 3 种不同萃取方法萃取净化后的回收率及 *RSD*(*n* = 6, %)

Table 1 Recoveries and relative standard deviations(*RSD*) after urine extracted and purified with 3 different extraction

农药类别	方法 A		方法 B		方法 C	
	回收率	<i>RSD</i>	回收率	<i>RSD</i>	回收率	<i>RSD</i>
甲胺磷	97.4	9.4	96.9	6.7	97.4	5.8
丙线磷	108.8	4.3	104.5	4.8	106.0	5.4
治螟磷	104.0	8.2	99.6	6.0	97.4	9.1
久效磷	96.3	4.9	100.0	6.2	98.5	4.9
甲拌磷	99.1	8.7	94.2	6.1	94.8	8.3
毒鼠强	108.0	2.9	102.4	5.6	109.2	7.8
克百威	105.5	3.2	103.6	4.8	105.8	7.8
林丹	98.7	5.9	99.9	3.3	98.3	7.1
特丁硫磷	101.1	7.6	97.2	5.8	94.5	9.4
地虫硫磷	103.2	7.0	99.1	5.3	100.7	11.9
乙拌磷	104.6	6.7	99.2	8.8	103.5	10.4
氯唑磷	106.0	3.5	100.3	4.4	104.5	9.3
丁基嘧啶磷	94.4	4.4	97.4	6.9	92.4	10.8
甲基对硫磷	97.3	3.2	83.7	4.9	99.5	10.0
甲基立枯磷	99.4	4.9	95.4	6.3	106.2	6.1
杀螟松	87.7	3.9	90.1	3.6	93.5	5.9
对硫磷	99.2	6.3	97.9	5.8	99.3	6.5
乙基嘧啶磷	104.6	3.6	99.0	6.4	103.0	7.4
氟虫腈	99.9	2.9	94.1	10.7	87.0	5.1
杀扑磷	94.7	2.9	92.8	5.5	95.1	9.1
丙溴磷	100.6	3.0	95.8	5.9	101.5	8.8
<i>p,p'</i> -DDE	98.2	3.3	86.9	5.0	97.6	5.6
狄氏剂	93.4	3.0	84.8	4.9	88.5	8.9
异狄氏剂	99.9	3.0	89.9	5.0	95.7	9.0
乙硫磷	102.6	3.4	97.2	5.8	99.8	9.3
<i>p,p'</i> -DDD	97.8	7.3	92.2	4.2	104.7	5.5
<i>o,p'</i> -DDT	101.0	3.1	89.7	5.1	101.1	5.2
<i>p,p'</i> -DDT	89.5	2.7	83.5	5.2	91.1	3.8
苯线磷	84.9	5.4	103.4	4.2	95.0	4.0
亚胺硫磷	100.0	5.4	94.4	6.9	102.9	4.3
三氯杀螨醇	96.5	10.4	82.6	15.7	99.6	11.0
伏杀磷	85.7	3.0	83.7	5.4	85.4	9.4
蝇毒磷	88.2	4.4	87.3	6.8	92.1	5.0
氰戊菊酯	81.1	4.6	82.6	9.1	82.4	7.1

注:加标浓度为 0.05 µg/g



注: A 为样品使用 QuEChERS 净化; B 为样品只使用乙腈净化

图 2 使用 2 种不同方法处理样品的净化效果
Figure 2 Purification effect by using QuEChERS

进入色谱系统的样品基质的绝对量也相应增大,而经 QuEChERS 净化后进入到 GPC-GC/MS 系统中的杂质明显减少,有利于仪器的维护。

PSA 和 C₁₈ 的用量将影响净化的效果和方法的回收率,为了寻找最佳加入量,本研究设计了 25 mg PSA + 25 mg C₁₈、25 mg PSA + 50 mg C₁₈、50 mg PSA + 25 mg C₁₈ 和 50 mg PSA + 50 mg C₁₈ 4 种不同的净化剂组合。经试验 4 种不同净化剂组合处理所得 34 种农药回收率(加标步骤同 2.1 部分)接近。本研究最终选择 25 mg PSA + 25 mg C₁₈,净化效果满足要求,且基质干扰小。

2.3 基质效应

目前农药分析方法面临的其中一个问题即是基质效应。气相色谱分析中基质效应产生归因于样品基质中的杂质分子与目标分析物竞争进样口或柱头上的活性位点,使更多的待测物进入色谱柱。本研究在定量过程中发现,采用纯溶剂配制的标准曲线进行定量时,除甲胺磷、治螟磷、林丹、氯唑磷、丁基嘧啶磷、甲基立枯磷、乙基嘧啶磷,其余 24 种农药(除 *p, p'*-DDE、*p, p'*-DDD、*p, p'*-DDT)均有不同程度的基质增强效应。本研究采用欧盟 DG SANCO^[13] 中的规定,利用不含农药的空白基质匹配标准溶液,使之达到与样品中农药同等的响应。

2.4 方法的标准曲线、相关系数及线性范围

采用 1.2.1 部分的方法,制得空白基质溶液,将 34 种农药混合标准液用空白基质溶液配制成 0.012 5、0.025、0.05、0.1 和 0.2 μg/ml 不同浓度的标准溶液系列。经色谱和质谱测定,得到 34 种目标分析物的线性方程、相关系数(*r*²)和线性范围,在 0.012 5 ~ 0.2 μg/ml 线性范围内 34 种农药均表现出良好的线性关系。

表 2 34 种农药线性曲线、相关系数、线性范围

Table 2 Linear curve, correlation coefficient and linear range of 34 pesticides

农药类别	线性曲线	<i>r</i> ²
甲胺磷	$y = 5.6e + 006x - 47716.9$	0.998 3
丙线磷	$y = 9.3e + 006x - 78447.7$	0.997 2
治螟磷	$y = 1.0e + 007x - 85610.6$	0.997 1
久效磷	$y = 2.5e + 007x - 345539.2$	0.996 3
甲拌磷	$y = 9.0e + 006x - 85971.7$	0.994 7
毒鼠强	$y = 4.0e + 006x - 21458.5$	0.998 4
克百威	$y = 1.3e + 007x - 57800$	0.997 5
林丹	$y = 5.9e + 006x - 41255.2$	0.996 6
特丁硫磷	$y = 5.3e + 006x - 48242.4$	0.994 3
地虫硫磷	$y = 3.2e + 007x - 267670.6$	0.997 1
乙拌磷	$y = 3.2e + 006x + 6941.4$	0.998 2
氯唑磷	$y = 6.6e + 006x - 44396.8$	0.998 3
丁基嘧啶磷	$y = 8.5e + 006x - 55731.6$	0.999 2
甲基对硫磷	$y = 6.9e + 006x - 108550.3$	0.985 1
甲基立枯磷	$y = 2.6e + 007x - 210097.3$	0.997 3
杀螟松	$y = 5.5e + 006x - 78113.7$	0.987 4
对硫磷	$y = 7.6e + 006x - 110498.2$	0.990 4
乙基嘧啶磷	$y = 3.4e + 006x - 28175.1$	0.997 8
氟虫脒	$y = 2.1e + 006x - 15406.8$	0.999 1
杀扑磷	$y = 2.3e + 007x - 230920.5$	0.996 8
丙溴磷	$y = 4.9e + 006x - 51263.5$	0.997 5
<i>p, p'</i> -DDE	$y = 1.2e + 007x - 61939.6$	0.998 7
狄氏剂	$y = 1.6e + 006x - 7649.4$	0.998 8

续表 2

农药类别	线性曲线	<i>r</i> ²
异狄氏剂	$y = 2.0e + 006x - 10365.5$	0.998 5
乙硫磷	$y = 1.2e + 007x - 144640.0$	0.994 6
<i>p, p'</i> -DDD	$y = 2.0e + 007x - 163947.5$	0.997 6
<i>o, p'</i> -DDT	$y = 1.3e + 007x - 93319.9$	0.998 1
<i>p, p'</i> -DDT	$y = 1.5e + 007x - 146108.2$	0.996 3
苯线磷	$y = 1.6e + 006x - 22865.2$	0.996 1
亚胺硫磷	$y = 2.2e + 007x - 306592.7$	0.995 8
三氯杀螨醇	$y = 3.3e + 006x - 36621.4$	0.995 6
伏杀磷	$y = 7.9e + 006x - 101443.5$	0.996 1
蝇毒磷	$y = 4.7e + 006x - 63491.7$	0.994 7
氰戊菊酯	$y = 5.5e + 006x - 71618.8$	0.994 1
甲胺磷	$y = 2.1e + 006x - 24970.0$	0.993 5

2.5 方法的灵敏度、准确度和精密度

本研究将加标水平为 0.05 μg/g,按本研究选出的最佳条件对尿液样品进行检测,测定 6 次,由 3 倍信噪比得到方法的检出限(LOD),10 倍信噪比得到方法的定量限(LOQ),并计算方法的加标回收率和相对标准偏差(RSD)。尿液样品中 34 种目标分析物的 LOD 为 0.05 ~ 3.2 μg/kg,LOQ 为 0.2 ~ 10.5 μg/kg,回收率为 81.1% ~ 108.8%,RSD 为 2.7% ~ 10.4%,见表 3。

表 3 34 种农药在人体尿液样品中检出限、定量限、回收率、相对标准偏差(*n* = 6)

Table 3 Limits of detection, limits of quantification, recovery and relative standard deviation for 34 pesticides spiked

at 0.05 μg/g in urine

农药类别	均值 /(μg/kg)	回收率 /%	RSD /%	检出限 /(μg/kg)	定量限 /(μg/kg)
甲胺磷	48.7	97.4	9.4	1.1	3.6
治螟磷	52.0	104.0	8.2	0.2	0.5
久效磷	48.2	96.3	4.9	0.8	2.6
甲拌磷	49.6	99.1	8.7	1.5	5.0
毒鼠强	54.0	108.0	2.9	3.2	10.5
克百威	52.7	105.4	3.2	0.4	1.2
林丹	49.4	98.7	5.9	2.4	7.9
特丁硫磷	50.6	101.1	7.6	0.9	3.1
地虫硫磷	51.6	103.2	7.0	0.4	1.2
乙拌磷	52.3	104.6	6.7	0.06	0.2
氯唑磷	53.0	106.0	3.5	0.7	2.3
丁基嘧啶磷	47.2	94.4	4.4	0.05	0.2
甲基对硫磷	48.7	97.3	3.2	0.07	0.2
甲基立枯磷	49.7	99.4	4.9	0.2	0.6
杀螟松	43.9	87.7	3.9	1.4	4.6
对硫磷	49.6	99.2	6.3	0.4	1.3
乙基嘧啶磷	52.3	104.6	3.6	0.07	0.2
氟虫脒	50.0	99.9	2.9	0.2	0.8
杀扑磷	47.4	94.7	2.9	0.4	1.2
丙溴磷	50.3	100.6	3.0	0.3	1.1
<i>p, p'</i> -DDE	49.1	98.2	3.3	0.2	0.8
狄氏剂	46.7	93.4	3.0	1.5	5.1
异狄氏剂	50.0	99.9	3.0	0.5	1.8
乙硫磷	51.3	102.6	3.4	0.5	1.7
<i>p, p'</i> -DDD	48.9	97.8	7.3	0.05	0.2
<i>o, p'</i> -DDT	50.5	101.0	3.1	0.08	0.3
<i>p, p'</i> -DDT	44.8	89.5	2.7	0.1	0.4
苯线磷	42.5	84.9	5.4	1.0	3.2
亚胺硫磷	50.0	99.9	5.4	0.2	0.7
三氯杀螨醇	48.3	96.5	10.4	0.2	0.7
伏杀磷	42.9	85.7	3.0	0.2	0.7
蝇毒磷	44.1	88.2	4.4	0.4	1.3
氰戊菊酯	40.6	81.1	4.6	0.09	0.3

注:样品的本底值均小于检出限

2.6 实际样品测定

采用本文建立的方法对采集的 18 份尿样进行检测,34 种农药均小于检出限。

3 小结

本文采用 QuEChERS 方法对人体尿液的样品前处理方法进行了优化,结合 GPC-GC/MS 建立了一套可同时测定人体尿样中 34 种中高毒农药的快速筛查方法。试验证明该方法能对人体尿液中的农药残留进行灵敏、快速、高选择性地检测,对于突发中毒事件的应急处置工作具有重要的现实意义。本研究仅就尿液中农药的检测方法进行了研究,实际上农药进入人体后,随着时间的推移,将有部分农药被人体所代谢,而农药代谢物的研究将是在后续开展的研究内容。

参考文献

[1] Gotoh M, Sakata M, Endo T, et al. Profenofos metabolites in human poisoning [J]. Forensic Science International, 2001, 116 (2): 221-226.

[2] Inoue S, Saito T, Miyazawa T, et al. A simple method for detecting fenitrothion, its metabolite 3-methyl-4-nitrophenol, and other organophosphorus pesticides in human urine by LC-MS [J]. Forensic Toxicology, 2009, 27 (1): 32-36.

[3] Hamelin E, Swaim L, Thomas J, et al. Quantitation of tetramethylene disulfotetramine in human urine using isotope dilution gas chromatography mass spectrometry (GC/MS and GC-MS/MS) [J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878 (27): 2541-2547.

[4] Olsson A O, Nguyen J V, Sadowski M A, et al. A liquid chromatography/electrospray ionization-tandem mass spectrometry method for quantification of specific organophosphorus pesticide biomarkers in human urine [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376 (6): 808-815.

[5] Lee X P, Kumazawa T, Sato K, et al. Detection of organophosphate pesticides in human body fluids by headspace solid-phase microextraction (SPME) and capillary gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection [J]. Chromatographia, 1996, 42 (3/4): 135-140.

[6] López F, Pitarch E, Egea S, et al. Gas chromatographic determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in human fluids using solid phase microextraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 433 (2): 217-226.

[7] Vilchez J L, Prieto A, Araujo L, et al. Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 919 (1): 215-221.

[8] JIA G, LV C, ZHU W, et al. Applicability of cloud point extraction coupled with microwave-assisted back-extraction to the determination of organophosphorus pesticides in human urine by gas chromatography with flame photometry detection [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159 (2): 300-305.

[9] Takayasu T, Ishida Y, Nosaka M, et al. High concentration of methidathion detected in a fatal case of organophosphate poisoning [J]. Legal Medicine, 2012, 14 (5): 263-266.

[10] Usui K, Hayashizaki Y, Minagawa T, et al. Rapid determination of disulfoton and its oxidative metabolites in human whole blood and urine using QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Legal Medicine, 2012, 14 (6): 309-316.

[11] Fernandes J, Ferreira M. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of 4-(5) methylimidazole in ammonia caramel colour using ion-pair extraction and derivatization with isobutylchloroformate [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 786 (2): 299-308.

[12] 袁雪婵. QuEChERS 方法及其在食品农药多残留分析中的应用 [J]. 中国食品添加剂, 2009 (2): 144-149.

[13] European Commission. Document No. SANCO/12495/2011 Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed [EB/OL]. [2013-11-07]. http://ec.europa.eu/food/plant/plant_protection_products/guidance_documents/docs/qualcontrol_en.pdf.

· 资讯 ·

加拿大卫生部批准 4 种磷酸盐用于食品

据加拿大卫生部消息,近日加拿大卫生部发布通报,批准 4 种磷酸盐用于食品。已于 4 月 14 日正式生效。

这 4 种磷酸盐为磷酸三钾 (tripotassium phosphate)、三聚磷酸钾 (potassium tripolyphosphate)、三聚磷酸钾钠 (sodium potassium tripolyphosphate)、六偏磷酸钾钠 (sodium potassium hexametaphosphate) 多种食品添加剂用于食品。

经过相应评估,加拿大卫生部认为四种磷酸盐用于食品是安全的。

(相关链接: <http://www.chinabeverage.org/standard/show/detail.php?id=6371>)