

气相色谱 - 负离子化学源质谱法分析牛奶 饮品和奶粉中 19 种有机磷农药残留

林竹光¹, 陈美瑜¹, 张莉莉¹, 孙若男¹, 马 玉¹,
涂逢樟^{1,2}, 李小波¹, 陈招斌¹

(1. 厦门大学 化学化工学院 化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;
2. 龙岩学院 化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

摘 要: 将气相色谱 - 负离子化学源质谱法 (GC - NCIMS) 应用于牛奶饮品和奶粉中 19 种有机磷农药残留的同时分析。牛奶饮品和奶粉经乙腈提取剂超声提取、Florisil 硅藻土和中性氧化铝双净化剂同时净化及正己烷 - 乙酸乙酯 (体积比 1 : 1) 混合洗涤剂洗脱后, 以三苯基磷酸酯为内标物, 采用 GC - NCIMS 的选择离子监测方式 (SM) 定性及定量分析。当牛奶饮品和奶粉的加标浓度水平为 20、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 平均加标回收率为 64.5% ~ 129%, 相对标准偏差为 2% ~ 20%; 除啶硫磷的方法检出限 (MDL) 为 2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 外, 其余 18 种有机磷农药的 MDL 均小于 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 线性范围为 10 ~ 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相关系数均大于 0.998 8, 此分析方法成功地应用于牛奶饮品和奶粉中多种痕量有机磷农药残留的分析。

关键词: 气相色谱; 负化学离子源; 质谱; 牛奶饮品; 奶粉; 有机磷农药; 农药残留; 气相色谱 - 质谱

中图分类号: O657.63; S482.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2007)03 - 0331 - 04

Determination of 19 Organophosphorous Pesticides Residues in Milk Drink and Milk Powder by Gas Chromatography - Negative Chemical Ionization - Mass Spectrometry

L N Zhu-guang¹, CHEN Mei-yu¹, ZHANG Li-li¹, SUN Ruo-nan¹, MA Yu¹,
TU Feng-zhang^{1,2}, LI Xiao-bo¹, CHEN Zhao-bin¹

(1. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan College, Longyan 364000, China)

Abstract: A rapid method was developed for the determination of 19 organophosphorous pesticides residues in commercial milk drink and milk powder. Under optimized conditions, the pesticides were extracted from milk drink or milk powder with acetonitrile in an ultrasonic bath and cleaned up on a Florisil and neutral alumina column, and were determined by gas chromatography with negative chemical ionization mass spectrometric detection in the selected ion monitoring mode with triphenyl phosphate as internal standard. The recoveries for all the pesticides studied ranged from 64.5% to 129% with a relative standard deviation range of 2% - 20%. The detection limit of the method was less than 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for most of the pesticides except for the quino-phos. The linear ranges of the calibration curves ranged from 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with correlation coefficients of 0.998 8. The proposed method was successfully applied to the analysis of these compounds in milk drink and milk powder.

Key words: Gas chromatography (GC); Negative chemical ionization (NCI); Mass spectrometry (MS); Milk drink; Milk powder; Organophosphorous pesticides; Pesticide residues; GC - MS

牛奶含有大量的蛋白质、脂肪、糖类、矿物质和各种免疫活性因子, 被营养学家誉为“白色血液”; 有机磷农药的广泛使用引发了大量的食物中毒事件^[1-4]。为了保障消费者的健康和食品的安全, 有必要对牛奶饮品和奶粉中的有机磷农药残留进行监测。

王兆基等利用 Florisil 硅藻土净化和气相色谱 (GC) 的选择性检测器分析了牛奶中有机氯和有机磷农药

收稿日期: 2006 - 09 - 07; 修回日期: 2006 - 11 - 16

作者简介: 林竹光 (1949 -), 男, 福建福州人, 副教授, Tel: 0592 - 2184660, E - mail: linzg@xmu.edu.cn

残留^[5]。杨红等采用毛细管气相色谱法与电子捕获检测器 (GC/ECD) 分析了生鲜牛奶中多种农药残留^[6]。González-Rodríguez 等利用 SPME/GC-MS/MS 分析了牛奶中多种有机氯和有机磷农药残留^[7]。目前, 国内外对牛奶中有机磷农药残留的气相色谱-负离子化学源-质谱法 (GC-NCIMS) 分析报道较少。

负化学离子学源 (NCI) 被称为‘软电离源’, 对含电负性基团的物质具有高选择性和高灵敏度。有机磷农药分子大都含有 S、—OR、—P、—Cl、—O—或—P—O 等电负性基团, 所以 GC-NCIMS 成为此类痕量农药残留的特征分析方法。国外研究学者已将 GC-NCIMS 应用于农药残留分析^[8-9]。

本文开展了超声辅助提取, 自制的固相萃取柱净化、GC-NCIMS 的选择离子检测方式 (SM) 和内标法同时分析牛奶饮品和奶粉中 19 种有机磷农药残留的分析方法研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Shimadzu GC/MS-QP 2010 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司); KQ 3200E 超声波清洗器 (江苏昆山市超声仪器有限公司); 自制的氮吹浓缩装置。

乙腈、正己烷、乙酸乙酯和丙酮均为农残级试剂 (美国 Tedia 公司); 无水 Na_2SO_4 (分析纯); Florisil 硅藻土 (分析纯), 75~150 μm ; 层析用中性氧化铝 (分析纯), 75~150 μm 。

灭线磷、甲拌磷、乐果、二嗪磷、乙拌磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、溴硫磷、稻丰散、啶硫磷、乙硫磷、三硫磷、伏杀硫磷和蝇毒磷 (中国农业部环境保护科研监测所); 三苯基磷酸酯内标物 (IS) (美国 Accu Standard 公司)。

1.2 牛奶饮品与奶粉的提取与净化

提取: 准确称取 10.0 g 牛奶饮品或奶粉于 100 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 乙腈提取剂超声提取 15 min 后, 再加入 10.0 g 无水 Na_2SO_4 继续超声提取 10 min, 提取液经快速定量滤纸过滤; 残渣再用 10 mL 乙腈提取剂超声提取 10 min, 过滤, 合并两次提取液, 氮吹浓缩至 0.5 mL。

净化: 在 20 cm (长) \times 1.5 cm (内径) 玻璃层析柱内填入适量的玻璃棉, 再依次填入 1 cm 高无水 Na_2SO_4 、2.0 g 中性氧化铝、3.0 g Florisil 硅藻土和 1 cm 高无水 Na_2SO_4 ; 先用 10 mL 正己烷淋洗玻璃层析柱, 再将浓缩后的提取液转移至玻璃层析柱内, 然后用 30 mL 正己烷-乙酸乙酯 (体积比 1:1) 混合洗脱剂洗脱, 洗脱液氮吹浓缩近干后, 用丙酮将其溶解和转移至带刻度的小测试瓶中, 并加入 0.20 mL 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三苯基磷酸酯 (IS), 定容至 1.00 mL, 供仪器分析。

1.3 系列混合标准溶液与加标回收样品的制备

系列混合标准溶液的配制: 将 19 种有机磷农药标准溶液用丙酮稀释成 10.0 mg/kg 的储备液, 再用丙酮稀释成 10、50、100、200、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 19 种有机磷农药的系列混合标准溶液 (均含有 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三苯基磷酸酯 (IS))。

加标回收样品的制备: 准确称取 10.0 g 牛奶饮品, 加入不同浓度水平的 19 种有机磷农药的混合标准溶液, 放置过夜, 按“1.2 实验步骤提取、净化和浓缩”。

1.4 GC-NCIMS 分析条件

GC 分析条件: DB-5 MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm i. d., 0.25 μm); He 载气 (> 99.999%); 柱头压 61.2 kPa; 载气恒线速率 36.8 cm/s; 不分流进样 1.00 μL ; 进样口 250 $^\circ\text{C}$; 气相色谱-质谱接口 260 $^\circ\text{C}$ 。色谱柱升温程序: 75 $^\circ\text{C}$ 保持 1.0 min, 以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^\circ\text{C}$ (保持 0.5 min), 以 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 185 $^\circ\text{C}$, 再以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 190 $^\circ\text{C}$ (保持 3.0 min), 以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^\circ\text{C}$, 以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^\circ\text{C}$, 以 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^\circ\text{C}$ (保持 10 min)。

NCIMS 分析条件: 甲烷反应气 (> 99.999%); NCI 源电子能量 70 eV; 灯丝电流 60 μA ; 检测器电压 1.10 kV; NCI 源温度 200 $^\circ\text{C}$; 溶剂延迟时间 3.0 min。

2 结果与讨论

2.1 牛奶饮品与奶粉前处理条件的优化与选择

提取剂的选择: 有机磷农药的极性较强, 本文分别以二氯甲烷、丙酮、正己烷-丙酮 (体积比

1) 1)、正己烷 - 乙酸乙酯 (体积比 1 : 1)、乙酸乙酯和乙腈作为提取剂进行对比实验, 结果表明: 除乙腈提取剂外, 其它的提取剂均提取出大量的脂肪, 对后续的净化过程造成较大的影响, 以下实验均采用乙腈作为提取剂。

净化剂的选择: 尽管脂肪不溶于乙腈提取剂, 但在提取的过程仍会携带出少量的脂肪。Florisil 硅藻土与中性氧化铝对亲脂性化合物均有较强的吸附作用。本文优选了 Florisil 硅藻土和中性氧化铝双净化剂的用量, 实验结果表明: 2.0 g 中性氧化铝和 3.0 g Florisil 硅藻土双净化剂既能除去提取液中的脂肪, 也可防止净化剂对分析物的吸附。

洗脱剂及其用量的选择: 分别以正己烷、乙酸乙酯、正己烷 - 乙酸乙酯 (体积比 1 : 1) 和正己烷 - 乙酸乙酯 (体积比 2 : 3) 为洗脱剂进行洗脱效率实验。结果表明: 以正己烷为洗脱剂时分析物洗脱不完全, 回收率偏低; 以乙酸乙酯为洗脱剂时洗脱出的杂质较多, 对分析结果影响较大; 以正己烷 - 乙酸乙酯 (体积比 1 : 1) 为洗脱剂时分析物的洗脱效率和回收率均满足分析方法的要求; 而随正己烷 - 乙酸乙酯的比率减小, 加标回收率变化不大。

分别以 25、30 和 35 mL 正己烷 - 乙酸乙酯 (体积比 1 : 1) 洗脱剂进行洗脱效率实验, 结果表明: 仅用 25 mL 的洗脱剂, 乐果的回收率偏低; 而随着洗脱剂用量的增大, 其它分析物的回收率基本不变; 当洗脱剂的体积为 30 mL 时, 洗脱效率和回收率均可满足分析方法的要求。

2.2 有机磷农药特征阴离子的选择

在选定的色谱和质谱条件下, 根据 GC - NCIMS 全扫描色谱峰的质谱图选择单个或多个相对丰度较高和 m/z 较大的特征阴离子进行 GC - NCIMS/SM 定量分析。内标物和 19 种有机磷农药的色谱保留时间和特征阴离子选择见表 1。分析结果表明, 这些特征离子反映出分析物的主要特征, 分析的灵敏度高、选择性好、基体效应影响小和定量分析准确。

表 1 19 种有机磷农药和内标物的保留时间 (t_R)、特征离子 (m/z)、线性方程、相关系数 (r) 及方法检出限 (MDL)

Table 1 Retention times (t_R), characteristic ions (m/z), regression equation, correlation coefficient (r) and method detection limit (MDL) of 19 organophosphorous pesticides and internal standard analyzed by GC - NCIMS/SM

No	Pesticide	Retention time t_R / min	Characteristic ions m/z	Regression equation	Correlation coefficient r	MDL $w / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	Etrophos (灭线磷)	8.990	199	$y = 0.0233 + 1.399x$	0.9999	0.66
2	Phorate (甲拌磷)	9.733	185	$y = 0.0431 + 1.540x$	0.9997	0.72
3	Dinethoate (乐果)	10.313	157	$y = -0.0836 + 8.995x$	0.9999	0.22
4	Diazinon (二嗪磷)	11.066	169	$y = -0.0544 + 1.336x$	0.9998	0.67
5	Disulfoton (乙拌磷)	11.480	185	$y = 0.0491 + 0.899x$	0.9995	0.85
6	Methylchlorpyrifos (甲基毒死蜱)	12.580	141, 214, 212, 216	$y = 0.9718 + 20.00x$	0.9993	0.07
7	Methylparathion (甲基对硫磷)	12.784	154, 263	$y = -0.2456 + 13.03x$	0.9999	0.50
8	Fenclorophos (皮蝇磷)	13.050	211, 213, 215, 141	$y = 1.4420 + 28.76x$	0.9998	0.03
9	Fenitrothion (杀螟硫磷)	13.453	168, 277	$y = 0.1951 + 17.43x$	0.9999	0.14
10	Malathion (马拉硫磷)	13.630	157, 172	$y = 0.0266 + 8.262x$	0.9999	0.17
11	Chlorpyrifos (毒死蜱)	13.847	313, 315, 169, 214, 212	$y = 0.6080 + 15.75x$	0.9998	0.19
12	Parathion (对硫磷)	14.086	154, 291	$y = -0.1394 + 10.71x$	0.9999	0.70
13	Bromophos (溴硫磷)	14.473	255, 257, 259, 270, 272	$y = 0.9948 + 9.67x$	0.9988	0.14
14	Phenothoate (稻丰散)	15.180	157	$y = 0.4983 + 15.37x$	0.9999	0.11
15	Quinolphos (喹硫磷)	15.246	169	$y = 0.0897 + 3.649x$	0.9998	2.40
16	Ethion (乙硫磷)	17.240	185	$y = 0.7570 + 12.68x$	0.9995	0.25
17	Carbophenothion (三硫磷)	17.677	185, 143	$y = 2.1010 + 30.80x$	0.9992	0.04
IS	Triphenyl-phosphate (三苯基磷酸酯)	18.103	249			2.50
18	Phosalone (伏杀硫磷)	19.250	185	$y = 2.2270 + 50.20x$	0.9996	0.02
19	Coumaphos (蝇毒磷)	20.707	225, 227	$y = 0.2079 + 7.499x$	0.9999	0.11

2.3 GC - NCIMS 分析

图 1 是根据表 1 选择的 19 种有机磷农药的特征阴离子的 GC - NCIMS/SM 色谱图。图 1a 是内标物和 19 种有机磷农药混合标准溶液的 GC - NCIMS/SM 色谱图, 从图中可以看出 19 种有机磷农药和内标物的色谱峰都可以完全分离, 虽然农药 (14) 和 (15) 的色谱峰有部分重叠 (14 + 15), 但可通过选择两种农药特征阴离子的质量色谱图 (MC) 进行定量分析, 如图 1d 所示。从图 1b 可看出牛奶饮品的基体

干扰很小, 微量有机磷农药残留的 GC - NCIMS/SM 色谱峰明显, 具有较高的灵敏度。图 1c 是试剂空白, 从图中可以看出整个实验过程没有引入干扰物质。

2.4 线性回归方程、相关系数与方法检出限

以混合标准溶液的 GC - NCIMS/SM 色谱图中分析物与内标物的峰面积比值 (y), 对分析物与内标物浓度的比值 (x) 作线性回归分析, 得到的线性回归方程、相关系数 (r) 和方法检出限 (MDL) 见表 1。MDL 按取样量 1.00 g、定容体积 1.00 mL、进样体积 1.00 μ L 和信噪比 S/N 3 计算。

从表 1 可以看出, GC - NCIMS/SM 分析在 10 ~ 500 μ g/kg 浓度范围内 19 种有机磷农药均呈现良好的线性关系, 相关系数 (r) 为 0.998 8 ~ 0.999 9。除啶硫磷农药的 MDL 为 2.4 μ g/kg 外, 其它 18 种有机磷农药的 MDL 均小于 1.0 μ g/kg。

2.5 加标回收率与相对标准偏差

称取 10.0 g 空白牛奶饮品 (经分析 19 种有机磷农药残留均小于 MDL), 分别添加相当于牛奶饮品含 20、100、500 μ g/kg 浓度水平的 19 种有机磷农药混合标准溶液, 按照“1.2 后续实验步骤平行分析 5 次, 考察方法的准确度和精密度。牛奶饮品的平均加标回收率 ($R\%$) 和相对标准偏差 ($RSD, s_r/\%$) 见表 2。从表 2 可以看出, 3 种浓度水平的 19 种有机磷农药平均加标回收率为 64.5% ~ 129%, RSD 均小于 20%。

表 2 19 种有机磷农药的平均回收率 ($R/\%$)、相对标准偏差 (RSD) 及实际样品测定结果

Table 2 Mean recovery ($R/\%$) and relative standard deviation (RSD) and analytical results of 19 organophosphorus pesticides residues in milk drink and milk powder

No	Pesticide	Spiked levels (加标浓度水平), $n=5$						Determination results $w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$						
		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		500 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Pure	Yoghurt	Pure	Peanut	Pure	Lady milk	Milk
		$R/\%$	$s_r/\%$	$R/\%$	$s_r/\%$	$R/\%$	$s_r/\%$	milk (1)	drink	milk (2)	milk	milk (3)	powder	
1	Etoprophos	69.2	8.7	76.3	10.8	76.8	7.9	-	-	-	-	-	-	-
2	Phorate	64.5	5.7	74.9	12.6	75.5	6.6	-	-	-	-	-	-	-
3	Dimethoate	88.6	5.3	90.6	11.6	97.3	2.2	-	0.035	-	-	-	-	-
4	Diazinon	77.7	3.3	84.3	12.3	82.5	6.9	-	-	-	18.1	-	-	-
5	Disulfoton	70.8	5.0	83.9	6.0	79.2	6.5	-	-	-	-	-	-	-
6	Methyl chlorpyrifos	66.5	2.6	88.2	8.2	88.1	6.6	0.31	0.17	0.21	0.023	0.10	-	0.056
7	Methyl parathion	98.0	19.9	102.0	9.9	114.0	5.0	-	-	-	0.38	-	-	0.88
8	Fenchlorphos	65.2	2.8	85.8	9.1	86.1	6.3	-	0.086	-	-	-	-	-
9	Fenitrothion	118.0	9.6	119.0	11.2	125.0	7.4	0.035	-	-	-	-	-	-
10	Malathion	73.0	6.9	83.8	12.2	88.0	5.7	-	-	-	-	-	-	-
11	Chlorpyrifos	68.3	2.3	85.1	3.2	85.0	4.7	-	-	-	-	-	-	0.21
12	Parathion	129.0	13.0	106.0	14.0	116.0	7.1	-	-	-	-	-	-	-
13	Bromophos	65.6	3.5	84.5	8.4	89.0	6.0	-	-	-	-	-	-	-
14	Phenthoate	74.3	6.9	71.4	8.9	80.7	8.6	-	-	-	-	-	-	-
15	Quinalphos	97.8	4.8	89.8	5.5	90.8	5.4	-	-	-	-	-	-	-
16	Ethion	87.3	5.3	87.1	9.7	91.4	3.8	-	0.017	0.020	-	0.053	0.020	-
17	Carbophenothion	83.6	2.1	93.2	5.4	95.9	4.6	0.021	0.018	0.030	-	0.064	0.043	-
18	Phosalone	77.3	8.2	106.0	9.3	113.0	4.4	0.022	0.023	0.026	-	-	-	-
19	Coumaphos	85.6	15.0	106.0	6.2	110.0	3.7	-	-	0.050	-	-	-	-

*: “-” 为含量小于 MDL (“-” means the content lowers than MDL)

2.6 牛奶饮品与奶粉的分析

将此分析方法应用于多种品牌牛奶饮品和奶粉的分析 (所有样品均采购于当地大型超市), 实际样品

(下转第 338 页)

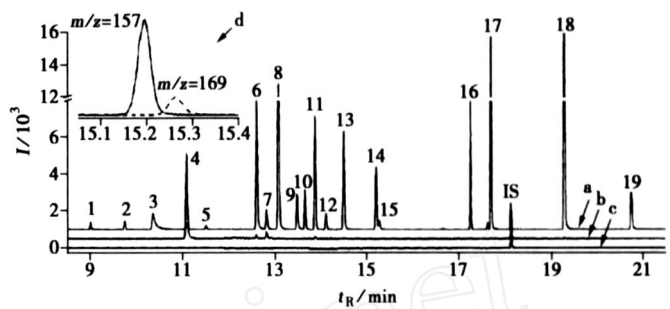


图 1 GC - NCIMS/SM 色谱图 (a) 内标物 (200 μ g/kg) 与 19 种有机磷农药混合标准样品 (10 μ g/kg), (b) 花生牛奶样品和 (c) 试剂空白, 峰号所代表的农药见表 1

Fig. 1 GC - NCIMS/SM chromatogram of (a) internal standard at 200 μ g/kg and 19 organophosphorus pesticides at 10 μ g/kg, (b) peanut milk and, (c) reagent blank

江水中的溶解无机铬(Ⅲ)和溶解无机铬(Ⅵ)的迁移可用图 1 表示^[11]。

2.3 结 论

尽管铬盐厂排放的废水中铬(Ⅵ)超标严重,但由于铬(Ⅵ)在酸性江水中较易还原为铬(Ⅲ),并且江底淤泥对六价铬有较强的吸附作用,在排污口往下游约 1.5 km 处(4号水样处)即符合国家饮用水标准。不同季节中铬的各形态的含量变化较大,颗粒态铬和有机态铬在夏季的含量较高,而其余各形态的铬在秋、冬两季的含量高于春、夏两季。

参考文献:

- [1] 肖经纬,李 斌,钟才高. 六价铬致 DNA 损伤机制的研究进展 [J]. 国外医学 - 卫生学分册, 2006, 33(2): 97 - 100
- [2] KUYKENDALL J R, KYLE L M, MELLINGER K N, et al. Waterborne and dietary hexavalent chromium exposure causes DNA-protein crosslink (DPX) formation in erythrocytes of largemouth bass (*Micropterus salmoides*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 78: 27 - 31.
- [3] 徐衍忠,秦绪娜,刘祥红,等. 铬污染及其生态效应 [J]. *环境科学与技术*, 2002, 25: 8 - 9.
- [4] SHANKERA A K, CERVANTES C, LOZA - TAVERA H, et al. Chromium toxicity in plants [J]. *Environment International*, 2005, 31: 739 - 753.
- [5] BOBROWSKIA, BOGUSLAW B, DOMNIK J, et al. Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration [J]. *Talanta*, 2004, 63: 1003 - 1012.
- [6] BALL J W, ZBICKI J A. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1123 - 1135.
- [7] 蒋桂华,钟军如,莫楚平. 极谱催化法测定水中痕量铬(Ⅵ) [J]. *长春师范学院学报*, 2002, 21(2): 26 - 28.
- [8] STASNAKIS A S, THOMAS D S N S, MAMASIS D, et al. Investigation of Cr(Ⅵ) reduction in continuous-flow activated sludge systems [J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 1069 - 1077.
- [9] STASNAKIS A S, THOMAS D S N S, MAMASIS D. Chromium species behaviour in the activated sludge process [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 1059 - 1067.
- [10] KOTASA J, STASICKA Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107: 263 - 283.
- [11] 李晶晶,彭恩泽. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律 [J]. *工业安全与环保*, 2005, 31(3): 31 - 33.

(上接第 334 页)

分析均按取样量 10.0 g, 分析结果如表 2, 结果表明: 所有品牌的牛奶饮品和奶粉中都存在微量的有机磷农药, 其中在某品牌花生牛奶中检到了 18.1 μg/kg 的二嗪磷。

参考文献:

- [1] 李肖云. 一起甲胺磷污染家庭饮用水引起食物中毒的调查 [J]. *中国公共卫生管理*, 2003, 19(4): 366 - 367.
- [2] 乔文美. 一起有机磷农药食物中毒的调查分析 [J]. *中国饮食卫生与健康*, 2005, 3(1): 44.
- [3] 王丽华,张海燕,陈 燕. 杭州市 1997~2003 年农村农药中毒情况分析 [J]. *浙江预防医学*, 2005, 17(6): 1 - 3.
- [4] 唐承国. 对一起食用枸杞致有机磷农药中毒案的调查与思考 [J]. *中国公共卫生管理*, 2005, 21(6): 504 - 505.
- [5] 王兆基. 毛细管气相色谱法测定牛奶中有机氯和有机磷农药残留量 [J]. *分析化学*, 1998, 26(2): 158 - 161.
- [6] 杨 红,郭 华,赵维佳,等. 生鲜牛乳中农药多残留分析方法研究 [J]. *分析科学学报*, 2005, 21(2): 155 - 157.
- [7] GONZÁLEZ - RODRÍGUEZ J, ARREBOLA L IÉBANAS F J, GARRIDO FRENCH A, et al. Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 382: 164 - 172.
- [8] YASN M, BAUGH P J, HANCOCK P, et al. Synthetic pyrethroid insecticides analysis by gas chromatography/mass spectrometry operated in negative-ion chemical ionization mode in soil, moss and fish tissue [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1995, 9: 1411 - 1417.
- [9] ESTEVE - TURRILLAS F A, AMAN C S, PASTOR A, et al. Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 522: 73 - 78.