

的。

相关的几种反应机理的条件试验结果列于表 8。

由表 8 可以看出：(1) 金属对催化剂是起作用的。(2) 起还原作用的是氢，因此用干燥后的丙酮作溶剂就没有还原反应发生。(3) 金属对催化还原反应中有电极还原反应。

金属对还原废水中 DDT 的反应可能是催化还原反应和电极还原反应同时存在。锌或铁等金属本身具有还原性，而其表面的铜起了催化作用^[1]。另一方面，金属对在水中，是一个原电池，电极电位高的金属给出的电子在电极电位低的金属表面释放出来，然后与水中的 H^+ 共同起作用，将 DDT 还原^[4]。

五、结 论

根据试验，我们认为：

1. 采用中和沉淀-过滤-金属对还原的工

艺流程，可以将农药废水中的 DDT 去除。就天津化工厂 DDT 生产车间而言，可使排水中 DDT 浓度降至地面水标准以下，DDT 排出的绝对量由每年 200 多公斤降至 2 公斤以下。

2. 金属对催化还原法去除水中微量 DDT 是一种有效的方法。

3. 金属对还原水中 DDT 的反应是一级反应，它是先将 DDT 还原成 DDD，然后再降解下去，分子上含氯越少，毒性也越小。

4. 还原产物的鉴定工作及还原机制尚待研究。

主要参考文献

- [1] 韩广甸等《有机制备化学手册》(中卷)，石油化学工业出版社，1977 年。
- [2] U.S. Patent, 3, 737, 384.
- [3] Chemical Engineering, 83(9), 44 (1976).
- [4] 涅克拉索夫, B. B. 普通化学教程(上册), 199 页, 高等教育出版社, 1956 年。

作物中 1605 农药残留量及其代谢物对氧磷的薄层色谱-酶抑制扫描定量分析法

周振惠 潘光明

(中国科学院上海昆虫研究所)

薄层色谱-酶抑制方法对有机磷及氨基甲酸酯类农药的残留量、代谢产物或酶抑制物的分析，其检出量可达毫微克级(10^{-9} 克)，甚至可达微微克级(10^{-12} 克)。

本法的原理及应用已有详细报导⁽¹⁻⁸⁾。但是至今国内外在薄层板上直接对酶抑制的农药斑点进行曲折形扫描的定量方法，尚未见报导。

我们采用双波长薄层色谱扫描仪对糙米、碧糠中 1605 农药残留量及其代谢物对氧磷的酶抑制扫描定量法。检出限为 10^{-10} 克，

定量准确度 $< 5\%$ ，斑点重复扫描的定量精确度 $< 0.3\%$ 。并对酶抑制斑点的双波长选择及按 Kubelke-Munk 方程式进行线性参数设置等问题也进行了探讨。

实 验 方 法

一、试剂及设备：

1. 薄层色谱板：取硅胶 G (E. Merck) 50 克加 100 毫升蒸馏水，用 Stahl 式涂布器制备厚度 0.5 毫米， 20×20 厘米的薄层板。在室温干燥 5 分钟后，于 110°C 中加热活化

1 小时,贮于干燥器备用。

2. 展开剂: 正己烷: 乙酸乙酯(3:1)。

3. 酶液的制备: 把小白鼠肝用蒸馏水于匀浆器中制成匀浆,然后在离心机中以 4500 转/分离心 15 分钟,把上清液倒入容器,贮于冰箱备用。鼠肝和蒸馏水的比例为 1:30 (W/V)。

4. 基质:

(1) 称 5.4 毫克 β -萘乙酸酯,溶于 4 毫升无水乙醇中。

(2) 20 毫克牢固兰 B 溶于 16 毫升蒸水中。

临用前把(1)和(2)混合。

5. 农药标准溶液: 用丙酮配制 1605 (上海昆虫所制备,纯度 > 98%) 及对氧磷(西德 Pestanal 公司,纯度 \geq 99%) 各为 1.6、3.2、4.8、6.4 毫克/100 毫升的溶液,再各吸取上述溶液 1 毫升,稀释至 10 毫升容量瓶中定容。则该标准溶液中,各含 1605 及对氧磷农药 1.6; 3.2、4.8、6.4 毫微克/微升。

6. 仪器: 带 Chromatopac E1A 微处理机的岛津双波长薄层色谱扫描仪 CS-900 型。

二、分析步骤

1. 提取

把糙米样品磨成米粉,通过 40 目筛后,称取 25 克于索氏抽提器中,用 80 毫升丙酮迴流抽提 6 小时,并定容于 25 毫升容量瓶中。

若为砷糠样品,则称取 5 克于索氏抽提器中,用 80 毫升丙酮迴流抽提 6 小时,定容于 25 毫升容量瓶中。

2. 薄层色谱分离——酶抑制

用 10 微升微量注射器,把糙米提取液 10—20 微升点于薄层板上,每块薄层板可点 4—6 个样品及 3—5 个不同浓度系列的农药标准液。点样后,在展开剂中展开 10 厘米(约需 25 分钟),将薄展板取出,待溶剂挥发尽后,喷 3% 溴水溶液 15 毫升,并在 50℃ 烘箱中加热 10 分钟,以挥发尽多余的溴。再喷

酶液 30 毫升,把薄层板于 30℃ 中放置 30 分钟后,轻喷 20 毫升基质混合液,即在红蓝色底色上呈现出无色的农药酶抑制斑点(显色后十分稳定,可保持半个月以上)。1605 的 R_f 值为 0.70; 对氧磷的 R_f 值为 0.25。

3. 扫描定量

把薄层板置于扫描仪中作双波长曲折形反射法吸收光谱扫描,扫描条件如下:

样品波长 (λ_s): 420nm

参照波长 (λ_R): 530nm

线性参数 (S_x): 10

狭缝: 1.25 × 1.25mm

扫描速度: 10mm 分

记录器灵敏度: × 1

记录纸速度: 10mm 分

Chromatopac E1A 微处理机的分析参数及计算参数均按群集法操作,定量计算方法采用外标法。扫描时在记录纸上记录出斑点扫描峰的同时,微处理机直接打印出样品的含量,单位以毫微克表示。

结果及讨论

1. 波长的选择

至今文献中尚未见到农药酶抑制斑点的扫描波长。由于薄层板底色为红蓝色而农药斑点为无色,因此用原位扫描方法得到的吸收峰为负峰,吸收光谱如图 1 所示。而负峰

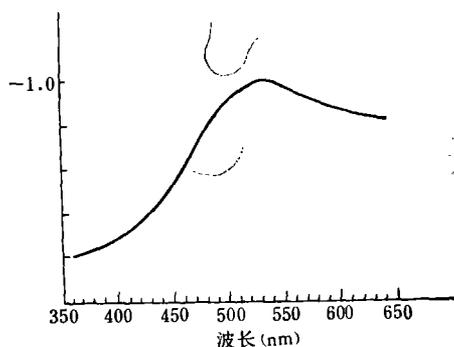


图 1 薄层色谱——酶抑制法中农药酶抑制斑点的原位扫描吸收光谱图

吸附剂: 硅胶 G(E. Merck)

信号是不能输入线性仪的,为了使吸收峰的信号输入线性仪,以便进行 Kubelka-Munk 方

程式的校正。我们采用和普通波长选择法相反的方法,即样品波长(λ_s)选择最小吸收波长,参照波长(λ_R)为最大吸收波长。为使光路能达到平衡,本实验采用 λ_s 为420nm; λ_R 为530nm,经50多次的实验证实上述二个波长选择是正确的。

2. 添加回收率

取稻谷5公斤,脱糠后制成糙米,再于磨粉机中磨成米粉,通过40目筛,混匀,每份称取25克糙米粉(共称取16份,分为四组),分别放入250毫升烧杯中,其中一组为空白对照,其余三组各加入1605农药及对氧磷标准溶液15毫升(第一组标准溶液浓度为各含1605及对氧磷2.50微克/15毫升;第二组为各含1605及对氧磷12.5微克/15毫升;第三组为各含1605及对氧磷25.0微克/15毫升),约刚浸没糙米样品,在室温下放置15小时,待农药慢慢地渗入样品及挥尽溶剂后,于索氏抽提器中用80毫升丙酮迴流抽提6小时,定容于25毫升容量瓶中。

本实验的添加回收率从0.1—1.0ppm,对

氧磷回收率为70.2—109.1%,平均回收率为89.05%。同时用气相色谱法对照,其回收率为82.3—100.7%,平均回收率为90.5%。由于气相色谱法在0.1ppm样品组时干扰太大,故只作0.5及1.0ppm的对照。对氧磷的添加回收率结果见表1。

1605的添加回收率为91.79—105.40%,平均回收率为98.03%。气相色谱法的回收率为96.3—128.3%,平均回收率为110.50%。1605添加回收率结果见表2。

从表1,2中看出薄层色谱——酶抑制扫描定量法与气相色谱法的实验结果基本一致。

3. 线性参数

薄层色谱反射法扫描定量时,因其介质为不透明的吸附剂,故不符合比尔定律。因此,物质的浓度与吸光度不是呈简单的线性关系,而要根据Kubelka-Munk方程式求出薄层的线性参数后,才能使物质的浓度与其积分值呈良好的线性。作者以3.2—12.8毫克不同浓度系列的氧磷标准样作了 S_x

表1 对氧磷在糙米中的添加回收率试验结果

样品编号	添加浓度 (PPm)	点样量 (μ l)	相当于加入农药量 (ng)	回收量 (ng)	回收率 (%)	气相色谱回收率 (%)
1.1	1	10	10	10.912	109.1	86.3
1.2		10	10	9.730	97.3	84.0
1.3		10	10	10.301	103.0	84.0
1.4		10	10	9.825	98.25	84.0
2.1	0.5	20	10	9.555	95.6	100.7
2.2		20	10	7.017	70.2	82.3
2.3		20	10	7.791	77.9	96.5
2.4		20	10	7.174	77.7	93.4
3.1	0.1	20	2	1.982	99.1	
3.2		20	2	1.514	75.7	
3.3		20	2	1.605	80.25	
3.4		20	2	1.689	84.45	
4.1	CK	20	0	0		
4.2		20	0	0		
4.3		20	0	0		
4.4		20	0	0		
平均回收率					89.05	90.50

表 2 1605 农药在糙米中的添加回收率试验结果

样品编号 (No.)	添加浓度 (PPm)	点样量 (μ l)	相当于加入农药量 (ng)	回收量 (ng)	回收率 (%)	气相色谱法回收率 (%)
1.1	1	10	10	9.179	91.79	96.3
1.2		10	10	9.263	92.63	100.0
1.3		10	10	9.347	93.47	102.7
1.4		10	10	9.600	96.0	106.0
2.1	0.5	10	5	4.924	98.48	116.7
2.2		10	5	5.252	105.4	128.3
2.3		10	5	5.252	105.4	118.4
2.4		10	5	5.09	101.80	115.6
4.1	CK	10	0			
4.2		10	0			
4.3		10	0			
4.4		10	0			
平均回收率					98.03	110.50

3-10 的线性关系图(见图 2)。

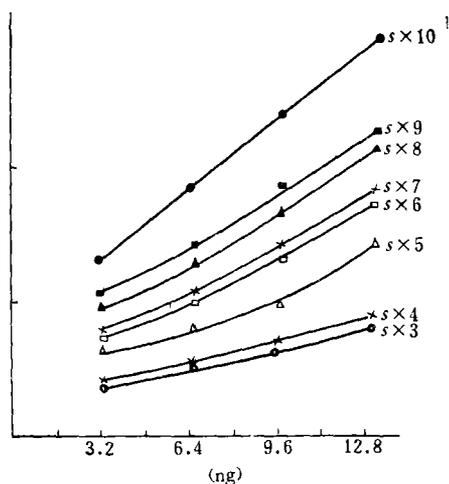


图 2 对氧磷农药酶抑制斑点的线性参数图

从图 2 中可清楚地看出本实验使用的薄层板在线性参数 $S_x = 10$ 时, 不仅线性关系好, 且检出灵敏度亦最高。因此本法采用线性参数 (S_x) 为 10。

经实验证明, 当 1605 及对氧磷农药酶抑制斑点在 6.4 毫微克以下时, 工作曲线为一通过原点的直线(图 3), 但当物质浓度较高或把显色后的薄层板放置半月以上再进行测定时, 则其工作曲线虽仍呈良好的线性, 但不通过原点。该现象与山本裕志氏^[9]报导的结果

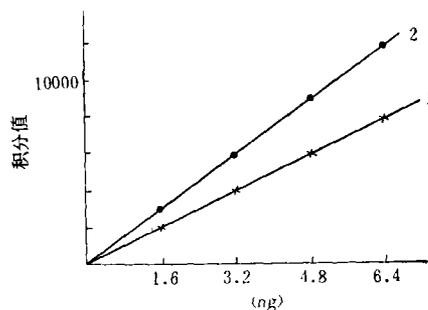


图 3 农药酶抑制斑点的工作曲线
1. 1605; 2. 对氧磷

相符。

由于每块薄层板喷洒酶液及基质混合液的程度很难一致, 因此我们采用在每块薄层板上, 同时点 3—4 个不同浓度系列的标准样, 作出每块薄层板的工作曲线, 其定量标准度 $< 5\%$ 。

4. 本法的检出灵敏度高达 10^{-10} 克 (< 0.5 毫微克), 因此样品的点样量很少, 一般只需 10—20 毫克。故样品提取液可不经纯化, 在薄层板上就可直接测定出 0.05ppm 的对氧磷及 0.1ppm 的 1605 农药残留量 (日本各类作物中的残留允许量为 0.3ppm)。

环境样品的分析及方法验证

全部环境样品采自上海崇明, 嘉定二县

1979年10月收割的中稻样品12件,分别对糙米及砷糠中的1605及对氧磷不经纯化直接进行测定.现将砷糠样品的测定结果列于表3.

表3 1979年上海崇明、嘉定二县砷糠样品的测定结果

样品编号	点样量(微升)	相当于砷糠的样品量(毫克)	测得量(毫微克)	
			1605	对氧磷
1	30	6	—	—
2	30	6	—	—
3	30	6	—	—
4	30	6	—	—
5	30	6	—	—
6	30	6	0.184	2.097
7	30	6	0.576	2.160
8	30	6	0.466	1.933
9	30	6	0.605	0.718
10	30	6	0.711	1.426
11	30	6	0.559	1.557
12	30	6	—	—

注 一为检不出

为进行方法验证,由上海农药所,青岛医学院等单位对6—11号样品中对氧磷在CS-910型扫描仪上进行测定,其结果见表4.

从表4可看出,经两个单位使用二种型号的薄层色谱扫描仪,对同一样品中对氧磷的测定结果基本一致.

表4 砷糠样品分别在CS-900型及CS-910型扫描仪上的测定结果

样品编号	上海昆虫所CS-900型测定结果(毫微克)	上海农药所CS-910型测定结果(毫微克)	绝对误差
6	2.097	2.057	0.040
7	2.160	2.590	0.430
8	1.933	1.830	0.103
9	0.718	1.049	0.331
10	1.426	1.333	0.093
11	1.557	1.226	0.331

本法验证由上海农药所马以才同志,青岛医学院丁玉芳同志参加,气相色谱数据由陈向达同志测定,王惠菊同志参加部份工作,在此致谢.

参 考 文 献

- [1] Mendoza, C. E., J. B. Shields, *J. Chromatogr.* **50**(1), 92(1970).
- [2] Mendoza, C. E., *Residue Reviews*, **43**, 105 (1972).
- [3] Mendoza, C. E., *J. Chromatogr.* **78**(1), 29 (1973).
- [4] Mendoza, C. E., J. B. Shields *J. Agr. Food Chem.*, **21**(2), 178(1973).
- [5] Mendoza, C. E., *Pestic. Sci.*, **5**, 231(1974).
- [6] Ackermann, H., *J. Chromatogr.* **44**, 414(1969).
- [7] Ackermann, H., *J. Chromatogr.*, **36**, 309(1968).
- [8] Ernest, G. E. et al., *J. Chromatogr.* **49**, 325. (1971).
- [9] 山本裕志等, *分析化学* **23**, 1016(1974).

沈阳地区空气污染对太阳辐射的影响

兼论沈阳空气质量的逐年变化

韩 玺 山 王 景 乾

(辽宁省气象科研所大气污染研究室)

各种颗粒和气溶胶物质通过天然的(火山爆发、森林火灾)和人为的(飘尘和废气排放等)途径进入大气,使大气的质量状况发生根本的改变,造成空气污染.从而引起到达地面太阳辐射量的明显改变,这个事实已被

很多人们所公认.

目前在环境科学中要想对一个工业城市空气质量的逐年变化进行全面评价,那是很

此文经周琳、张锡福等同志审阅,并提出许多有益的修改意见,在此致谢.