

表 4 对硫磷和对氧磷的变更系数

农药 \ 回收率	次数											平均值	变更系数%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
对硫磷*	102	98	101	95	103	95	98	97	102	97	96	99	3.0
对氧磷**	100	97	105	92	93	93	97	100	100	92	97	97	4.3

取溶剂。从理论上苯也应有较高的提取率,本实验的结果偏低是因为采用分液漏斗法,苯在上层,分离时损失大而造成的。

三、方法的准确度和精密度

1. 方法的准确度用添加回收率表示(即用自来水添加已知浓度的农药,测回收率)结果见表 3。表 3 中 a 为十次平均值; b 是三次平均值; c 是四次平均值; d 为一次测量值; e 为二次平均值。

由表 3 看出方法的准确度在添加浓度的范围内是令人满意的。

2. 方法的精密度是用 11 次添加回收率的变更系数表示,结果见表 4。表 4 中*添加浓度为 0.02ppm;**添加浓度 0.1ppm。

由表 4 看,对硫磷变更系数为 3.0%,对氧磷为 4.3%,结果是令人满意的。

四、几点说明

1. 本文实验取样量 200 ml 适用于排污河水若测地表水,地下水取样量应为 1000ml,其他药量相应增加。

2. 本文方法既适用于同时测两种农药,也适用于测其中某一种农药,方法的准确度和精密度不变。

3. 水样保存要严格,现场取样应立即酸化,一星期之内必须提取,最长在半月之内测定,否则会影响定量结果。

参 考 文 献

- [1] 刘淑芬等,环境科学,3(6),32(1982).
- [2] Chau, Alfred S. Y. et al., *Analysis of Pesticides in Water*, Vol. 2, p. 84, CRC Press Inc., 1982.
- [3] Spencer, W. F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 14, 265(1975).
- [4] Repley, B. D., *JAOAC*, 57, 1033(1975).

比较国产 CAD-40 树脂与 XAD-2 树脂吸附有机物的回收率

田俊峰 赵凤兰 郑其岚 苏堤 阮丽荣 徐友梅

(河南医科大学微生物教研室)

测定饮水或废水中的有机物及致突变物,是饮水卫生和环境保护重要的工作。但是这些物质含量极少,直接分析很困难,因此测定前要对样品进行浓缩和分离。

近年来国外应用 XAD-2、XAD-4 等大网架树脂作吸附剂,对河水、井水、海水中的

有机物以及人尿中致突变物进行了富集^[1,2],发现该类树脂对醇类、醛类、酸类、酚类、醚类、烷基类、卤化物、氮化物等均有较好的吸附作用^[3],而且操作简便,价格便宜,可反复使用,是一种较好的吸附剂。

目前 XAD-2 树脂均依赖进口。本文

将国产 CAD-40 树脂和 XAD-2 树脂,用紫外分光光度计法、称重法和 Ames 试验进行了比较,试图用 CAD-40 代替 XAD-2 树脂。由于 XAD-2 树脂的使用方法及对有机物的吸附性能均有详细报道,因此本文比较两者时,不求准确的回收率,而着眼于在同一条件下的吸附和回收率是否相似,若 CAD-40 树脂的回收率达到或基本达到 XAD-2 树脂的水平,即认为可以代用。

一、材料和方法

1 材料

(1) 树脂 XAD-2, 医科院肿瘤研究所赠送。

CAD-40. 华北制药厂生产

(2) 树脂柱 长 150mm. 内径 7mm 的玻璃柱, 下端有磨口活塞, 用前以清洁液浸泡, 并用蒸馏水冲洗干净。

(3) 待测液的配制 紫外分光光度计法, 苯胺、苯酚、苯甲酸、水杨醛, 用丙酮配成 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液作对照液, 用蒸馏水配成 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 作过柱吸附溶液, 组氨酸、色氨酸配成 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 作过柱吸附溶液。

将苯甲酸、 α -萘酚、腐植酸、对二甲胺基苯甲醛、孟加拉红、酸性复红, 配成 200—300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 水溶液, 供称重法用。

将呋喃唑酮、苦酮酸、吡啶橙, 各按致突变阳性结果浓度配制, 供 Ames 试验用。

(4) 洗脱剂 丙酮、乙醚。

2 方法

(1) 树脂漂洗 1 份树脂加 3 份甲醇(V/V), 浸泡 8h 后, 倾去甲醇及浮在液面上的小树脂颗粒, 再加入 3 份甲醇浸泡如此三次, 最后加入 2 份甲醇放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存备用。

(2) 装柱 将漂洗后的树脂和甲醇混匀立即倒入玻璃柱中, 待树脂自然下沉后, 调正树脂高度到 50mm, 放出甲醇, 再用预先通过两种树脂的蒸馏水 100ml 冲洗树脂, 以除去残余甲醇, 待水流至与树脂平面等高时关闭

活塞待用。

(3) 过柱吸附 两种树脂各通过 50 ml 过柱吸附溶液, 流速 3ml/min, 溶液流完后, 用压缩空气吹 1—2s, 去掉残留水分。

(4) 洗脱 紫外分光光度计测定的物质用丙酮洗脱, 即将 10ml 丙酮加入树脂柱, 浸泡 30min, 以 1—2ml/min 的流速洗脱, 10ml 洗脱液内加入无水亚硫酸钠 1g, 以除去洗脱液中的水分, 作用 2h 后取上清液检测。

称重法用 10ml 乙醚洗脱, 洗脱液收集于已称重的试管中, 放 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴内使乙醚蒸发, 剩下 1—2ml 时放 -30 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中预冻, 然后放入冷冻真空干燥机内抽干。

Ames 试验用乙醚和丙酮混合液洗脱, 洗脱液的浓缩干燥同称重法。

二、检测和计算

1. 用日本岛津 UV-300 紫外分光光度计, 先测对照液、以对照液吸光度为回收率的 100%, 与洗脱液比较, 推算出回收率。

2. 将冷冻干燥物放万分之一天秤上称重, 减去试管重量即为回收量, 回收量同过柱量相比换算出回收率。

3. 致突变试验 (Ames 试验)^[4] 呋喃唑酮, 苦酮酸, 吡啶橙均为已知致突变剂, 将冷冻干燥后的洗脱物分别用二甲亚砷稀释成适当浓度, 用鼠伤寒沙门氏菌变异株 TA100 和 TA98 测试, 根据致突变菌落数目多少, 判断致突变力的强弱, 间接比较两种树脂回收物的多少。

三、结 果

紫外分光光度计法结果见表 1, 表 2。

称重法结果见表 3。

致突变试验结果见表 4。

四、讨 论

1. 从表 1, 表 2 看, 两种树脂对六种化学试剂的回收率都非常接近。对苯胺、苯酚、水杨醛、苯甲酸的回收率很高, 而对组氨酸和色

表 1 两种树脂吸附水中苯胺等的回收率

试剂含量 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	对 照 液		XAD-2 洗脱液		CAD-40 洗脱液	
	吸光度	回收率(%)	吸光度	回收率(%)	吸光度	回收率(%)
苯胺	0.432	100	0.385	89.1	0.425	97.9
苯酚	0.693	100	0.712	102.7	0.667	97.6
水杨醛	0.171	100	0.153	90	0.158	94.1
苯甲酸	0.536	100	0.675	126	0.648	120

表 2 两种树脂吸附水中组氨酸、色氨酸的回收率

试剂含量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	对 照 液		XAD-2 流出液		CAD-40 流出液	
	吸光度	回收率(%)	吸光度	回收率(%)	吸光度	回收率(%)
组氨酸 100	0.955	0	0.933	2.3	0.923	2.4
色氨酸 100	0.815	0	0.801	1.7	0.801	1.7

表 3 称重法比较两种树脂的回收率

次 数	回收率 (%)	苯甲酸		α -萘酚		腐植酸		对二甲基 苯甲醛		孟加拉红		酸性复红	
		XAD -2	CAD -40	XAD -2	CAD -40	XAD -2	CAD -40	XAD -2	CAD -40	XAD -2	CAD -40	XAD -2	CAD -40
第 1 次	过柱量(mg)	7.6	7.6	10	10	10	10	10	10	7.5	7.5	6.7	6.7
	回收率(%)	40.8	43.4	84	73	28	42	107	104	36	24	25	23
第 2 次	过柱量(mg)	10	10	10	10	10	10	10	10	7.5	7.5	6.5	6.5
	回收率(%)	44	44	40	38	30	55	91	105	49.3	48	73.8	85
第 3 次	过柱量(mg)	10	10	10	10	10	10	10	10	7.5	7.5	6.5	6.5
	回收率(%)	11	18	17	26	31	39	36	42	56	71	69	112
3 次平均		32	35	47	46	33	45	78	84	47	48	56	76

氨酸的回收率又很低,说明两种树脂的性能类似。其中对苯甲酸的回收率 XAD-2 为 126%, CAD-40 为 120%,这可能与国外报道^[1] XAD-2 空白色谱中发现有萘、乙苯和苯甲酸的成分有关。此结果似乎也说明两种树脂所含杂质也相似。

2. 从表 3 六种物质看出,无论是同一次试验比较,还是三次试验的平均值比较,两种树脂的吸附力均较近似。但从绝对值看两种树脂的吸附率均偏低,其原因可能是:(1)洗脱液在浓缩、冻干过程中损失较大。(2)树脂用量不足,吸附达到饱和后,多余的流出柱

表 4 两种树脂回收物的致突变效应

检试菌株	S-9	试剂及浓度	树 脂		P 值
			XAD-2	CAD-40	
TA100	-	呋喃唑酮 1:1280	*599.5±107.9	450.5±74.6	P>0.05
TA98	-	苦酮酸 原液	434±192.8	475±120.3	P>0.05
		1:4	216±34.5	254±75.2	P>0.05
		1:8	121±14.9	141±33.5	P>0.05
TA100	+	吡啶橙 1:8	316±39.8	399±105.6	P>0.05
		1:16	208±22.3	211±49.9	P>0.05
		1:32	109±22.8	98±22	P>0.05

* 表内数字为几次试验每个平板菌落数的平均值±标准差阴性对照每个平板菌落数的平均值±标准差为:

TA100 未加 S-9 149±14

TA98 未加 S-9 27.8±7

TA98 加 S-9 33±4

外。(3)洗脱剂使用不适当,未能将树脂上的吸附物完全洗脱下来。我们发现酸性复红洗脱后 XAD-2 树脂上仍留有较深的颜色,而 CAD-40 树脂颜色较淡,可能是 CAD-40 树脂对酸性复红回收率高于 XAD-2 的原因。

3. 致突变试验所用菌株是组氨酸缺陷型。在测试物中不能含有组氨酸,以免干扰结果。从表 2 看两种树脂对组氨酸和色氨酸吸附很少,说明用树脂吸附浓缩水中有机物的方法,适于 Ames 试验检测其致突变性。从表 4 显示两种树脂吸附呋喃唑酮,苦酮酸和吡啶橙的回收物,在同一浓度下,每个平板回变菌落数的平均值非常接近。作统计学处理,无显著性差异 ($p > 0.05$)。

根据以上三种方法,用 14 种化学物质作比较试验,结果表明,国产 CAD-40 树脂和 XAD-2 树脂的吸附回收性能基本相同,因此 CAD-40 树脂可以代替 XAD-2 树脂使用。

本文承蒙本校化学教研室赵清治同志协助进行紫外分光光度计检测,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 犹学筠等,国外医学,(卫生分册)1,12(1982).
- [2] Eyamasaki and Ames, B. N., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **74**(9), 3555 (1977).
- [3] Junk, G. A. et al., *J. Chromatogr.*, **99**, 745 (1974).
- [4] 徐友梅等,河南医学院学报,**15**(1),1(1980).

• 环境信息 •

美国修正农药法规

美国国会参议院农业委员会在 1986 年 8 月 14 日一致通过“联邦杀虫剂、灭真菌剂、灭鼠剂法”(FIFRA)的修正案。该项立法对研制、销售、使用新农作了更严格的规定,而且第一次提出对农药的

填充剂要进行试验。环境保护局现在负责 FIFRA 的实施。该法的修正案促使环保局对 1947—1970 年已在农业部登记过的成百种农药制定出重新试验的计划。修正案要求污染饮用水的农药建立安全卫生标准。国会众议院在六月份也通过了类似的立法。

仲民编译自 *ES&T*, **20** (10), 957(1986)。