

粮食及粮食制品中有机磷、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯

杀虫剂的提取、净化及色谱测定 (综述)

Gerard J sharp, John G. Brayn等 (澳大利亚)

1. 前言

由于粮食及其成品如面包和米饭构成了人类膳食及家庭动物饲料的主要部分,因而粮食中农药残留的分析尤为重要。尽管分析此类储藏商品及其制品中的杀虫剂具有明显意义,但目前对此问题似乎尚无一致评价。基于此,我们在此篇综述中为满足该需要做了尝试。

此综述收集了1962~1968年底这一期间的文献,并尽力评论性地审查了在有机磷、氨基甲酸酯及拟除虫菊酯杀虫剂中应用的现存方法学和技术,包括残留提取、净化、色谱及一般方法评价,在这些化合物中,尽管拟除虫菊酯联同增效醚被用于特殊害虫,但最普遍使用的化合物还是西维因和几种有机磷农药。为了使综述更有用及更易掌握,将全部资料(如样品种类、色谱柱和检测器)用表格列出,其中包括(i);广泛的分析细节的资料;(ii)气相色谱(GC)法(iii)高压液相色谱(HPLC)法,并按一般讨论的次序排列。为了更易使用,表中的三类农药分别按年代列出参考文献。

储藏商品中的杀虫剂有两种主要来源,即作物生长时施用的杀虫剂及收割后储藏商品中有意掺混的杀虫剂。此处,应特别注意后一用途,此类杀虫剂常被称为粮食防护剂对于法规委员会(CAC)批准(或可能批准)的杀虫剂在粮食防护中的应用,最近已做了全面综述,但这不包括有关分析化学的评论性综述。然而,适用于储粮中掺入杀虫剂的定量技术虽不适用于农药降解产物,但却适用于生长作物中的杀虫剂。

总之,基于色谱技术的定量分析方法只

要达到下列五个条件的任一条即是有效的,

(i)提取完全,并且提取物真正代表商品中杀虫剂的水平;(ii)使用的净化方法应是有效的,可定量回收;(iii)色谱分离如果不是基线分离,也应分离充分;(iv)杀虫剂的检测方法及其检测器的灵敏性、特异性、选择性和重现性要好;及(v)“未知样”与校正标准的比较是可重复的。其中(ii)~(iv)步可从加标样品的响应中加以验证,(i)步只能通过“陈化”残留物(aged residue), (系指田间或贮藏的粮食施用农药后,经一定时间再从粮食中提取定量)来验证提取方法的完全性,(v)步要求标准的复制。为了获得良好结果,每步要求对每类样品进行分析研究,因为用于稻谷的提取、净化、分离和定量方法不能适合于米饭样品。此外,对其中某些步骤(如提取步骤)必要时可进行仔细的研究,并将其结果用于后面的测定,其他如标准的复制,则在所有测定中都要求重复。为了防止净化步骤中使用的各批材料间可能存在着差异,每批样品测定包括加标样的回收也是重要的。毫无疑问,这些一般性考虑是研究食品储藏和加工过程中残留归转的基础。

尽管不在此讨论范围以内,但提出此类研究的一个适宜的方案应当包括:(i)对每类商品(例如燕麦、燕麦壳、燕麦片或去壳燕麦粒)中“陈化”残留物的提取研究,(ii)校正标准的制备,至少两个平行;(iii)测定每种有关商品的加标回收率。若认为此类研究是必要的,那就应进行大量的工作。由于几乎无报告提到玉米、燕麦、大麦、油料籽和豆类样品中杀虫剂的提取的完全性,虽然对小麦有效的方法也可能适用于其他粮食,

但这种设想还要求在其他产品上加以验证。

2. 粮食及其产品中农药残留物的提取:

分析粮食中的农药残留,曾采用许多不同的提取方法。(见表1),从简单的溶剂浸泡过夜^[13]到耗力的索氏提取^[19]。各种溶剂从非极性的正己烷到高级性的甲醇和丙酮水。然而,仅在几个报告中对提取方法做了全面地研究。^[2、3、26、61]

关于提取“陈化”残留物的问题,已有很多记载^[4、13、63—66]。表1中摘录的许多方法,农药是在提取粮食样品前加入的,并列出了百分回收率。此法可以说明净化方法的效力,但不能很好地评价提取步骤的有效性。要达到这一点,必须保证从含有“陈化”残留物的粮食中提取出尽可能多的农药,因为农药与粮食接触一段时间后可能与粮食发生内在反应,结果使得比刚加入的农药更难提取。为了进一步鉴别可提取残留与总农药水平,需要用放射标记农药去测定谷物的溶剂可提取物^[13、23、67],粮食中结合的农药须经酸消化^[50]。

评价从粮食及其他作物中提取残留物的效率曾采用过几种方法,因此Bowman等人^[2]通过提取田间作物中六种有机磷农药比较过许多溶剂和方法,发现用含10%甲醇的氯仿溶液的索氏提取法,比其他技术,如用苯捣碎提取法,对农药的提取效率要高。在另一研究中,Desmachelier³发现甲醇或乙醇比己烷从粮食中提取有机磷的效率更高,但轻石油醚与许多其他溶剂一样,提取拟除虫菊酯有效,也发现从粮食中提取同等量的杀螟松,轻石油醚需要36小时,用甲醇只需4小时。

对西维因的提取,Hargreaves及Melksham⁶¹得出甲醇比其他几种溶剂更为有效的结论,该比较研究是将粮食于一种溶剂(即正己烷、丙酮、二氯甲烷或甲醇)中放置过夜,然后将提取物倒出,再立即用甲醇重提

谷物。Ambrus等人²⁶也使用过多种提取方法评价用丙酮提取田间喷药作物中有机磷及西维因。Krause^[23、67]用¹⁴C标记西维因进行的实验发现,甲醇从各种作物中提取出的氨基甲酸酯残留物比用乙腈或丙酮提取的多15%。

从几种来源的结果提示,甲醇是提取粮食中有机磷和氨基甲酸酯的最佳溶剂,对拟除虫菊酯进行的工作不多,但它表明非极性溶剂是可用的。所调查的商品主要是田间作物如储存的玉米和小麦,然而对从其他作物如稻谷、油料籽和豆类,或从湿的烹调制品中提取农药的条件了解不多。很有可能是非极性溶剂从食品中提取杀虫剂的量,随样品湿度的增加而降低,正如在烹调制品观察到的一样。同样地,那些能用于提取全麦中杀虫剂的溶剂也可能用于提取磨碎产品(如面粉)中的杀虫剂,因为后者有较大的比表面积。

总之,使用未经评价过的提取步骤获得的结果是有问题的,在某些情况下,农药水平可能严重低于估计量。

3. 粮食及其制品的农药残留提取物的净化。

如表1所示,已有大量和各种适用的净化方法。在许多例子中虽然有些方法有良好结果,但并未最后声明净化是否必要或已完善。此外,对粮食共提出物的准确化学成分的了解相对较少,除正探索性的方法外,目前仍然没有系统的方法分离共提出物与杀虫剂。值得一提的是对一些净化方法的技术和经济效益已做出评述^[6、7、8、9]。

虽然有某些较少应用的技术,包括凝胶渗透色谱、吹蒸馏及水蒸汽蒸馏,但净化的两种主要方式仍然是分配和柱色谱净化。柱色谱的一般固定相是氧化铝,硅胶和氟罗里硅土,其填充量全凭经验,由分离的难度或存在的共提出物的量及种类来定。较小程度

上也取决于将采用的检测方式。然而,使用高选择性检测器如氮磷检测器(NPD)、或火焰光度检测器可以大大简化有机磷气相色谱测定前的净化步骤。

净化中一个几乎未经注意的问题是水对那些需除去溶剂(如在使用吸附剂或商业SeP-Pak柱之前)的步骤的影响。适用于含水约10~15%的粮食的方法可能不适用于含水60~80%的烹调食物,因为水既妨碍非水混溶性溶剂的提取,也会被水混溶性溶剂溶入,因此必须将其除去。

最后值得评论的是关于分析结果的最终应用问题,因为在官方的实验室中使用的多残留分析的净化步骤可能不适用于粮食防护剂的残留测定。例如,分析的目的在于测定商业贮粮中某种已知杀虫剂残留水平的变化,此种情况下,最好是用最少的净化测定多个样品中的含量,而不是采用广泛的净化来测定少数样品。简单的方法在粮食经营人员或加工者所面临的质量监测情况中也有其优点,因而,对于粮食经营者来说,分析的主要目的可能是区别杀虫剂含量的高低,若低了有可能被昆虫侵害,就应将粮食迅速送去加工,如杀虫剂易降解,使用剂量就要高一些。对此类目的,速度和费用是主要考虑的问题。与法定方法中使用的步骤比较起来,本文中的净化步骤简单并可省空间和昂贵溶剂。

4. 有机磷、拟除虫菊酯及氨基甲酸酯杀虫剂的气相色谱测定

表2中摘要报导了用于粮食防护剂分析的气相色谱法,此表还包括了粮食及其制品之外的商品,力图对需要采用气相色谱测定单一或多残留物有所帮助。所列的有关许多拟除虫菊酯和有机磷杀虫剂的色谱条件是相互关联的,但与色谱分析前所提取商品的种类无关。

令人惊奇的是,尽管已有许多可用的GC方法(使用各种检测器、各种填充或毛细柱

及柱的变异)及其各自不同的要求和经验,但并经常讨论它们的相对优势。根据我们的经验,气相色谱分析的主要不足之处在于:(i)缺少苯呋菊酯增效醚的分离方法;(ii)苯呋菊酯及苯醚菊酯的检测限较高;(iii)缺少包括苯呋菊酯、苯醚菊酯及西维因的多残留方法。

有机磷

关于用GC测定粮食及粮食制品中的有机磷,已经发表了许多论文,并对其定量已有全面综述,^[91]对各种有机磷的命名原则和化学结构也已有很多记载。^[91,92]通常,方法仅限于使用填充柱和高特异性的氮磷或火焰光度检测器的GC法^[3,9,15,21,32]。一般说来,这两种检测器可减少或免除对柱色谱净化步骤的需要^{16,17,18},当然这取决于共提出物的含量、待定量的农药数目及要求报告的水平。同样,如果不期望一种多残留方法,通常不需要带有这两种检测的高分辨力的毛细色谱法^[31,75]。Stam和Goebel^[93]比较过农药残留分析中柱头及无分流进样技术的可靠性。

拟除虫菊酯

对此类杀虫剂的定量,Miyamoto^[94]和Papadoulou-Mourkidou^[95]都有过详尽的综述。尽管已经发表了气相色谱测定拟除虫菊酯的许多论文,但有关毛细色谱测定此类农药的报道很少。Bottomley和Baker^[31]已指明,毛细色谱作筛选方法的主要优点是改进了分离和缩短了分析时间。

值得一提的是,拟除虫菊酯常常比有机磷更难测定,因为它们的使用剂量明显低。此外,对两种普通拟除虫菊酯—苯醚菊酯和右旋反式苯呋菊酯来说,由于其既不含电子捕获检测器响应的强电负性基团,也不含适合于热离子或火焰光度检测器的氮或磷元素对它们的检测甚至更加困难。苯呋菊酯和增效醚遇到的另一个问题是,它们常常与拟除

表1 粮食防护剂的提取及净化步骤摘要

农药	样品	样品处理	提取溶剂	分配溶剂	净化	洗脱液	分析方式	参考资料
有机磷	作物	剥碎、捣碎	乙酸乙酯		柱子(或其他) (吸附色谱 (或吹蒸法))		GC	5
马拉硫磷	小麦	研磨、索氏提取	已烷		无		GC	6
马拉硫磷及敌敌畏	小麦	研磨	已烷		无		GC	7
六种有机磷	作物(包括玉米及草)	捣碎、索氏提取	提取试验包括苯—氯仿、氯仿—甲醇				GC	2
马拉硫磷及其水解产物	粮食	捣碎	酸化丙酮	已烷			GC	8
敌敌畏	作物	研磨及浸渍	二氯甲烷或乙酸乙酯		水蒸汽蒸馏		GC	9
敌敌畏及马拉硫磷	小麦	研磨及浸渍	甲醇		活性炭及硅藻土	丙酮	GC	10
有机磷	非脂肪食物	剥碎及捣碎	乙腈	二氯甲烷	活性炭、海沙43 硅藻土545	乙腈: 苯(1+1)	GC	11
敌敌畏及马拉硫磷	粮食	研磨及均化	甲醇		无		GC	12
地虫磷	小麦	剥碎及浸渍	提取试验: ①乙酸乙酯 ②苯 ③乙腈				液体闪烁计数	13
马拉硫磷、杀虫畏、杀螟松	稻米、小麦、高粱磨粉制品、烹调制品	振荡	甲醇		滤液和活性(Attaclag) 浸提2h		GC	14
15种有机磷	小麦	研磨及用不锈钢球振荡	乙醚—已烷(3+97)		无		GC	15
11种有机磷	稻米和小麦	粉末样品索氏提取	提取研究: ①丙酮 ②已烷 ③苯	已烷饱和的乙腈	硫酸钠及活化的活性炭	丙酮乙烷(1+1)	GC	16
敌敌畏及马拉硫磷	粮食米	放置过度	甲醇—醋酸(99+1)		无		GC	17
有机磷	小麦	全粮, 放置40±12h	提取研究: ①甲醇 ②丙酮 ③已烷		无		GC	18

续表1

乙噻硫磷	玉米和苜蓿	剥碎、索氏提取	二氯甲烷—甲醇 (9+1)		19
有机磷及拟除虫菊酯	谷物样品		轻石油醚—乙醇 (1+1)	乙醇→二甲醚 石油醚→二甲醚	20
九种有机磷	粮食	研磨及均化	甲醇		21
杀线磷及其氯乙酸代谢物	红花草、粉及油	捣碎	乙醇	轻石油醚→乙醇	22
有机磷、西维因及拟除虫菊酯	小麦大麦、燕麦、高粱及稻米	各种方法	提取研究: ①乙醇或 ②乙醇或 ③乙醇 ④丙酮(西维因) ⑤轻石油醚(拟除虫菊酯) ⑥二氯甲烷(西维因)	①有机磷不需 ②西维因被衍	8
氨基甲酸酯、有机磷及增效剂	水果、蔬菜及粮食	研磨及均化	甲醇	乙醇	23
马拉硫磷及一个替代品	稻米	全粮	乙醇+水(65+35)至乙醇	轻石油醚	25
有机磷及西维因	低脂含量作物如谷物	研磨及振摇1h	二氯甲烷	丙酮水	28
杀螟硫磷及其代谢物	小麦	振摇	酸化丙酮或甲醇	苯	27
敌敌畏、敌百虫及灭多虫	脱壳稻米稻草		含水乙醇		28
有机磷	油料籽及高脂低水份产品	研磨、捣碎	①轻石油—乙醇 ②轻石油—乙醇 (1+1)	乙醇	29
有机磷及氨基甲酸酯	低脂、低水份产品	研碎、捣碎	水—丙酮(35+65)	轻石油醚—二甲醚	30

①苯—甲醇(9+1) GC
②苯—丙酮(9+1)
GC—ECD
GC—MS) 吡啶菊酯及
右旋反吡啶菊酯

甲苯—乙醇(1+3) HPLC
荧光检测

乙醇—轻石油醚
(6+94) (15+85)
及(50+50) GC

①乙醇
②乙醇—乙醇
(2+1) GC

乙醇—苯(10+90) GC

GC

GC

二氯甲烷 GC—FPD

丙酮—二氯甲烷
(2+1)

乙醇—乙醇 GC—Hall 电解电导
检测器

(续表1)

有机磷、含氮拟除虫菊酯、西维因及增效剂	粮食、大麦、小麦	研磨及均化	丙酮—甲醇(1+1)	二氯甲烷	氧化铝、有机磷及西维因不需净化	二氯甲烷	GC—FPD/HPLC—UV	31
有机磷	糙米	研磨及振筛10min	乙醇—水(1+1)	①二氯甲烷 ②乙醇	加磷酸锌除脂肪杂质柱	乙醇—水(1+1)	GC	32
33种含氮或含磷农药	稻米及稻草		甲醇—丙酮(1+1)	乙醇—乙醚	离子交换树脂XAD—2或4和弗罗里硅土及硅胶Sep—Pak柱		GC	33
有机磷	小麦粗粉	研磨	水—丙酮(35+65)	轻石油醚	弗罗里硅土	乙醇—轻石油醚	HPLC电化学GC—FPD	34
八种有机磷	粮食	研磨及均化	水—丙酮(1+8)	二氯甲烷	硅胶	丙酮—甲苯—二氯甲烷(1+1+5)	GC	35
增效剂	谷物产品		轻石油醚—乙醇				GC	36
增效剂	稻米、小麦、大麦、黑麦、燕麦、红豆及玉米	研磨	乙醇	乙醇	无		HPLC荧光检测	37
吡啶菊酯	小麦粉和玉米粉		乙醇	乙醇	氧化铝		GC	38
吡啶菊酯	玉米、玉米粉、面粉及小麦	研磨小麦及玉米	戊烷饱和的乙醇	戊烷	弗罗里硅土	乙酸乙酯—乙醇(3+97)	GC—FID	39
拟除虫菊酯	粮食	放置过夜全粮	轻石油醚(30~40℃)		薄层硅胶	苯	GC	40
顺一反一二氯苯醚菊酯	粮食、小麦、玉米、玉米粉、面粉	研磨及滚转3小时	戊烷	戊烷饱和的乙醇	氧化铝	乙酸乙酯—乙醇(3+97)	GC—FID	41
顺一反一二氯苯醚菊酯	大豆、棉籽及其他	浸渍	乙醇		弗罗里硅土及无水硫酸钠	乙醇—乙醚(9+1)	GC	42
右旋反吡啶菊酯	小麦	放置24小时	丙酮—乙醇(1+3)		氧化铝	二氯甲烷—乙醇(3+7)	HPLC—UV	43
杀灭菊酯	棉籽	捣碎后索氏提取18小时	氯仿	氯仿	弗罗里硅土及硫酸钠	丙酮—轻石油(1+99)	GC	44
右旋反吡啶菊酯及增效剂	小麦、全粮	全麦放置	乙醇		无		GC	45
二氯苯醚菊酯								

(续表1)

苯硫醚、苯硫醚、苯硫醚及天 然除虫菊酯	小麦	甲醇	已烷	氧化铝	HPLC—UV	46		
拟除虫菊酯及天 然除虫菊酯	小麦大豆及玉米	乙醇		弗罗里硅土	GC	47		
				① 乙醇—已烷对二氯苯 醚菊酯(1+10) ② 乙醇—已烷对其 他农药(1+10)				
氯氰菊酯及杀灭 菊酯	小麦及磨粉部分	研磨及振摇	丙酮—已烷 (1+1)	已烷	弗罗里硅土	GC—ECD	48	
				苯				
氯氰菊酯	作物包括小麦及 高粱	研磨及浸渍	水—乙醇—已烷	已烷	“Bondelut”柱	叔丁基醚—已烷 (5+95)	GC—FPD	49
吡啶丹	玉米	粉碎、捣碎及 混拌	用0.25M盐酸水解	二氯甲烷	活性炭	二氯甲烷—已烷—乙醇 (3+1)	GC	50
涕灭威	玉米、绿豆及其 他作物	捣碎10分钟	丙酮—二氯甲烷 (1+1)	弗罗里硅土	① 丙酮—已烷(3+7) ② 丙酮—已烷(1+1) ③ 丙酮	GC—EDD	GC—EDD	51
混杀威	玉米	捣碎	乙醇	已烷—乙醇(3+1)	氧化铝	已烷—乙醇(3+1)	GC—ECD	52
残杀威	玉米、大麦、黑 麦、小麦、燕麦 及其他作物	研磨及捣碎	先丙酮后氯仿	已烷	弗罗里硅土	氯仿	GC—ECD	53
以2、4—二硝基苯 磺衍生物计的甲 基氨基甲酸酯	作物	浸渍	乙醇	轻石油醚—二氯甲烷 乙醇			GC	54
氨基甲酸酯	玉米、小麦及其 他作物	捣碎	丙酮	已烷—二氯甲烷	弗罗里硅土	丙酮—已烷(15+85)	HPLC—UV	55
氨基甲酸酯	糙米及稻草	浸渍	水、异丙醇、丙酮 —甲醇(1+1)	H ₃ PO ₄ —NH ₄ Cl凝胶	AgNO ₃ —氧化铝 弗罗里硅土		GC—NPD	56
西维因	小麦	放置过夜	丙酮	无			GC	57
七种氨基甲酸酯	脱壳稻米及稻草		水饱和乙醇	① 烷基硅烷柱(三代氯) ② 弗罗里硅土或硅胶			GC	58
八种氨基甲酸酯	脱壳稻米及稻草		① 丙酮 ② 丙酮—甲醇 ③ 丙酮—乙醇—己烷				GC—NPD	59
噻嗪因	稻米、小麦及 JDwar	捣碎	乙醇	硅胶			分光光度法	60
噻嗪因	小麦	捣碎	甲醇	无活化活性炭 Whatman CF—11 纤维素			HPLC—UV	61
噻嗪因	玉米	捣碎	乙醇—己烷				GC	62

虫菊酯粮食防护剂合用(因而包括在表2中)。这两种化合物(具有相同的分子量)在GC填充柱上进行分离是困难的,但并非不可能分离。然而,对茛菊酯已经用填充柱和火焰离子化检测器^{39、76}及化学离子化方式操作的质量光谱仪⁴⁶进行单个测定。

不象有机磷和氨基甲酸酯杀虫剂,合成拟除虫菊酯存在一个不寻常的困难,因为这些化合物(几位作者对此类化合物的结构和通用名做过较好记载^{83、84})是由立体异构体混合物组成的。除杀灭菊酯外,所有拟除虫菊酯都是菊酸的酯,有两个手性中心,位于环丙烷环的C—1和C—3位上,给出四种立体异构体,而与醇基部分的手性无关。因而二氯苯醚菊酯有1R—反式、1R—顺式、1S—反式及1S—顺式四种立体异构体,其中顺式与反式的比例取决于合成的方法。然而这些非对映异构体是可能用GC填充柱分离的,使用毛细色谱柱时分离将更为简单。

二氯苯醚菊酯的顺、反异构体可能在一根填充柱上^{39、41、42}分离开,也可能共同流出,这取决于所选择的条件⁹⁰。Chapman和Harris⁸²报道将二氯苯醚菊酯和氯氰菊酯转变成非对映异构体后在非手性相上分离它们的对映体。

氨基甲酸酯

几个作者已全面综述过氨基甲酸酯农药的测定。^{90~100}其他人^{101~106}已选择测定氨基甲酸酯衍生物的方法,由于此种方式具有将强电负性基团引入衍生物而最终改进ECD灵敏度的优点。Wallbank⁵⁷报道过现场(in situ)衍生法的应用。

在氨基甲酸酯中,西维因因其热不稳定性较难用GC测定。但可用Carbowax20M改良担体直接测定相对高含量而不致分解,并有极好的灵敏度^{88、89}。不过,在使用填充柱时西维因降解成2—萘酚总是一个问题。毛

细色谱似乎是个可选择的方法,但其进样方式是关键。无分流进样要求进样口温度很高,可明显促使分解。然而,Ripley和Braun¹⁰⁶曾报道,使用此技术时N-甲基氨基甲酸酯几乎不分解。Weher和Seiber⁹⁰报道了一种采用NPD分流进样的直接测定方法。增加分流进样时的气体流速可确保缩短样品在高温时的滞留时间,然而分流进样降低其灵敏度。柱头进样似乎是一个解决办法,样品先进入冷却柱后,再缓慢程序升高柱箱温度应能避免与分流或无分流方法有关的热冲击。超临界流体色谱在测定热不稳定化合物(如西维因)或非挥发化合物中的应用已有报道。¹⁰⁷

填充与毛细柱气相色谱

有时,填充柱可能具有一个优点,即非挥发性共提出物能储留在玻璃棉塞或色谱柱的前面几厘米处,而毛细色谱柱由于是开柱设计的,它不会阻止低挥发性物质最终进入检测器。可以得出结论,每几百次进样后更新玻璃棉塞远比清洗检测器来得容易,这在使用ECD时特别重要。

毫无疑问,人们关心的问题是非挥发性物质(或低挥发性物质)对定量步骤的影响。Grob及Bossard¹⁰⁸采用无分流进样方式,通过注入含非挥发性物质的标准及不含非挥发性物质的标准进行比较,说明了非挥发性物质对定量的极大不利效果。这种效果已被Ripley及Braun¹⁰⁶通过注入含有高脂肪量的提取物加以确证。因而,从进样器转到柱中的溶质受到“脏”样品的更多影响。尽管使用Grob无分流进样法时样品可望干净些,但倘若仔细研究过任何共提出物对溶质流入柱中的影响后,提取物直接进样还是可能的。Grob和Neukom¹⁰⁹在进样口使用少量的硅烷化玻璃棉可改进对含有非挥发物质的样品的定量效果。Zenon—Roland等人¹¹⁰报道过类似的效果,他们使用柱头进

样时注入作物提取物后发现极性农药被吸附。使用柱头进样时,也必须注意共提出物对峰形及溶质定量的影响。当然这可能随样品不同而变化,并与样品的脂肪含量有关。

通常,有采用毛细色谱柱分析农药残留的趋势,其中分析时间缩短及分离度的增加有非常诱人的特点。然而,若用特异检测器仅检测少数农药,填充柱仍然是个合适的选择,如前所述,用特异检测器有时可以消除所需的净化步骤。

多残留分析

将各种商品中拟除虫菊酯和有机磷农药的多残留分析列于表2。Ambrus和Thier¹¹¹发表过一篇极好的综述对农药分析中多残留方法的应用。此外,现有几种各类商品中有机磷的多残留测定方法^[112•113]。对于此类工作,用毛细色谱柱获取分离是无价值的。例如,Bottomley和Baker³¹报道了一种能筛选大多数通用的拟除虫菊酯和有机磷杀虫剂的毛细色谱GC-ECD方法。但此法存在的缺点是苯呋菊酯和苯醚菊酯缺少响应。在另一研究中,Goebel和Stan¹¹⁴辅以自动数据处理机说明过毛细色谱柱在多残留分析中的效率,他们将一根柱子的流出物分流到两个检测器(NPD和ECD)中,然后在另一不同极性的柱子上确证定性。几篇论文叙述有机磷在特定条件下的各种相(填充或毛细色谱柱)上的行为和相对保留时间^{106•115~119}。

5. 有机磷,拟除虫菊酯和氨基甲酸酯的高压液相色谱测定

表3列出了已发表的高压液相色谱(HPLC)分析粮食及其他低脂肪产品(如水果和蔬菜)中农药残留的方法。后一方法之所以被包括在内,因为经适当改进也可以应用于粮食样品。

大多数报道提到氨基甲酸酯。或许因为GC法测定热不稳定化合物的困难,对其中的西维因已做过相当大量的研究^{31、61、126、}

¹³³。相反地,很少有报道提到有机磷^{18•34}^{120•121}和增效醚³⁷。

残留分析中使用HPLC的主要问题是缺少高选择或灵敏的检测器。为克服此类问题作了一种尝试,Papadopoulou-Mourkidou等人¹²³采用柱上(on-line)红外检测技术测定二氯苯醚菊酯(莠苳样品)所用的其他技术包括对有机磷的电化学检测^{34•120},以及GC检测器在液相色谱上的应用¹²¹。胆碱酯酶抑制自动分析仪也已被用于测定有机磷和氨基甲酸酯¹³⁴。荧光检测技术已被时常应用,或直接或通过衍生化^{126、127}。目前,没有一种方法获得广泛认可,因而紫外分光光度计仍然是HPLC残留分析中采用最普通检测器。

表3中引用的报告中大多被分为反相和正相两种方法。在多数情况下,样品进入HPLC系统之前,某些情况下都得经另一柱子用于柱上净化步骤,如Fogy等人^{128、129}用两根正相柱分离植物共提出物中的氨基甲酸酯。另一方面,Gunew⁴³曾用一个预柱分离苯呋菊酯与小麦共提出物,在此例中,共提出物被留于预柱的始端,在苯呋菊酯流出后可通过反冲将共提出物除去。Hargreaves和Melksham⁶¹曾用类似的方法测定小麦中的西维因。显然地,这种方法既节省时间又节省净化操作的材料,对柱切换(进一步改进)的使用最近已有综述¹³⁵。

表3中摘录了许多残留方法,但大多数仅仅涉及一类农药,如氨基甲酸酯¹³¹。仅在少数例子中用一个系统检测几类农药,或者以HPLC与GC结合用于多残留分析³¹。

总之,尽管HPLC缺少一种灵敏和特异的检测器(如NPD),但它在残留分析中仍有一些独特的优点。此类优点包括对氨基甲酸酯的适宜性及用单一检测器在一个波长上测定所有拟除虫菊酯的可能性。使用HPLC也已将拟除虫菊酯对映体分离开¹³⁶。HPLC

表2 粮食保护剂的气相色谱测定方法摘要

农药	样品	色谱柱	条件	检测器	参考资料
马拉硫磷	小麦	5% QF-1/DiatoportHMC(60/80目)的5ft×0.125in外径的玻璃柱	N ₂ (载气)60ml/min 等温195℃	CsBr碱性FID	6
马拉硫磷及敌敌畏	小麦	15%硅酮Ms2211/Gas—ChromQ(80/100目)的1.83m×4mm内径玻璃柱	N ₂ (载气)26ml/min 等温210℃	KCl热离子检测器	7
马拉硫磷及其水解产物	储藏粮食	①3% DC-11/硅烷化Gas—ChromF(60/80目)的6ft玻璃柱 ②5% QF-1/Aeropak30(100/120目)的5ft×0.125in玻璃柱	①N ₂ (载气)36ml/min 等温200℃ ②N ₂ (载气)20ml/min 等温175℃	①ECD ②磷检测器	8
敌敌畏	作物包括谷物	10%琥珀酸苯基=乙醇胺/Gas—ChromQ(100/120目)的1m×3mm内径玻璃柱	等温140℃	ECD、FPD或热离子检测器	9
敌敌畏及马拉硫磷	小麦	①1.3%阿皮松L+0.1%环氧树脂,或②1.3%琥珀酸丁二酯(1.4)+0.1%环氧树脂/ChromGAW的1.5m×3mm内径玻璃柱	N ₂ (载气)15~20ml/min 等温220℃(马拉硫磷) 等温190℃(敌敌畏)	CsBr热离子检测器	10
有机磷	非脂肪食品	①2% DEGS/Gas—ChromQ(80/100目)或②6% DC-200/Chromosorb W(HP)(80/100目)的6ft×4mm内径玻璃柱	未说明	KCl热离子检测器 FPD	11
敌敌畏及马拉硫磷	粮食	合作研究,使用过19根柱子	N ₂ (载气),都为等温条件	热离子和FPD	12
15种有机磷	小麦	①4% SE30+6% QF-1/Chrom W(AW, DMCS, 60/80目)或②3% OV-1/Chrom W(AW, DMCS, 60/80目)的6ft×3.5mm内径玻璃柱	N ₂ (载气)80ml/min 等温180℃	FPD	15
敌敌畏	粮食	①10% DC-200/Das柱ChromQ或②丁二醇或二醇/Chromosorb H的1.5m×3.0mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)①60ml/min ②50ml/min 等温180℃③150℃	FPD	70
马拉硫磷、杀虫醚及杀虫剂	稻谷、小麦、高粱、磨粉产品及烹调制品	1.5% OV-225/Chrom W的6ft×2mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)14~40ml/min 等温210℃	CsBr碱性FID	14
有机磷	水果和蔬菜	使用过的五根柱子包括①DEGS及②OV-101/Chrom W(HP, 80/100目)的6ft×4mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)60~120ml/min 等温200℃	KCl热离子检测器	71
11种有机磷	稻米及小麦	五根柱子包括①DC-200A+OV17及②DEGS+H ₃ PO ₄	N ₂ (载气)1.0kg/cm ² 等温180或190℃	FID	16
杀螟硫磷	大豆及其他	10%硅酮DC-200+20%硅酮DCCQF-1(1+1)/Chromosorb WAWDMCS(60/80目)的1.5m×4mm玻璃柱	He(载气)50ml/min 等温210℃	FPD	72

(续表2)

敌敌畏及马拉硫磷	粮食粉	5% NPGS/Chromosorb W (80/100目)	N ₂ (载气) 70ml/min 180°C (1分钟) 升到 240°C	磷—FPD	17
五种有机磷	小麦	DC—200 或 OV—101	未说明	特异磷检测器	18
有机磷	水果及蔬菜	推荐的各种柱包括①3或5% OV—17 + 0.02% 环氧树脂 1001/Gas—Chrom Q (60/80目) 及②1.3% 阿皮松 L/Chom GA W (80/100目) 的玻璃柱	①130°C (敌敌畏) ②210~250°C (其他)	碱性FID FPD、ECO	73
乙硫代磷	玉米及苜蓿	5% OV 松—101/Gas—Chrom Q (80/100目) 的 1m × 4mm 内径的玻璃柱	N ₂ (载气) 160ml/min 等温 160°C (FPD)	ECD—63Ni、FPD、NPD	10
九种有机磷	粮食	5% OV—17 (0.02% 环氧树脂 100 (0.02%))	未说明	热离子检测器	21
有机磷	水果及蔬菜	①2% DC—200 + 3% QF—1, ②1.5% OV—17 + 1.95% QF—1, ③DC—200/Gas—Chrom Q (80/100目) 的 1.8m × 3mm 内径的玻璃柱	N (载气) 40ml/min 等温 160~220°C	Rh ₂ SO ₄ 热离子检测器	74
杀析磷及其氧乙酸代谢物	红花籽、粉油	①10% SE—30/Gas—Chrom Q (80/100目) 的 1.8m × 2mm 内径的玻璃柱; ②12% SE—30/Gas—Chrom Q (80/100目) (对油样而言) 的 1.06m × 2mm 内径的玻璃柱	(N ₂ (载气) 40ml/min 等温 210~215°C)	FPD	22
马拉硫磷及一种替代产物	稻米	①5% OV—101 + 7.5% OV—210, ②5% OV—101/Gas—Chrom Q (80/100目) 的 2m × 4mm 内径的玻璃柱	等温 200°C	MS FPD	25
有机磷	标准	14.5 × 0.25mm 膜涂 OV—1	H ₂ (载气) 9.2E 115°C 40°C/min 190°C 8°C/min → 260°C	NPO	75
敌敌畏敌百虫灭多虫	糙米及稻草	玻璃毛细柱	无实用资料	热离子检测器	28
杀螟硫磷及其代谢物	小麦	5% OV—101 或 3% OV—225/Chromosorb W HP (80/100目) 的 1.5m × 4mm 内径的玻璃柱	N ₂ (载气) 40ml/min FPD 等温 80、120 或 175°C, ECD 等温 140°C	FPD、及 3H—ECD	27
有机磷	糙米	10% DC—200/Chromosorb W A W D MCS (60/80目) 的 2m × 3mm 内径的玻璃柱	N ₂ (载气) 50ml/min 等温 210°C	FPD	32
33种含氮或磷的化合物	大米和稻米	熔融硅胶毛细柱	无实用资料	热离子检测器	33
合成拟除虫菊酯和有机磷	粮食	①25m × 0.23mm 内涂 OV—101 硅烷溶脱毛细柱 (0.2um 厚) ②有机磷 3% OV—225/Gas—Chrom Q (80/100目) 的 1m × 4mm 内径的玻璃柱	①毛细柱: Ar-CH ₄ (9+1) 1.0ml/min, 除虫菊酯温度程序: 60°C (2min) 30°C/min 215°C (55min); 有机磷: 100°C (10min) 3°C/min 190°C (5min), 无分流进样 (30S), 组成气 Ar-CH ₄ (9+1) 20ml/min ②填充柱: N ₂ 50ml/min, 温度程序: 130°C (2min) 10°C/min 220°C (2min)	ECD (除虫菊酯) FPD (有机磷)	31

八种有机磷	粮食	10%OV-17/Gas—Chrom Q(的2m×4mm内径玻璃柱	未说明	FPD及热离子检测器	35
卡味菊酯	玉米、玉米粉、小麦	10%UC-W98/Chromosorb WHP(80/100目)的183cm×4mm外径的不锈钢柱	N ₂ (载气)86ml/min 等温245℃	FID	76
拟除虫菊酯	粮食	未说明	未说明	FID	76
二氯苯醚菊酯	土豆	3%SE-30/Gas—Chrom Q(60/80目)的1.2m×2mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)70ml/min 等温195℃	63Ni—ECD	77
顺及反式二氯苯醚菊酯	粮食及粮食制品	5%OVQ-225/Gas—Chrom Q(80/100目)的122cm×42mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)28ml/min 等温250℃	FID	11
四种拟除虫菊酯	标准	5%OV-101/Gas—Chrom Q(100/200目)的120cm×4mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)79ml/min 等温230℃	63Ni—ECD	78
杀灭菊酯	标准	5%OV-101+3%阿皮松L/Gas—Chrom Q(80/100目)的0.5m×2mm不锈钢柱	N ₂ (载气)60ml/min 等温225℃	3H—ECD	79
顺及反式二氯苯醚菊酯	大豆、棉籽及其他	10%ST-2330/Supelcoport+80/100目)的6ft×2mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)20ml/min 等温215℃	63Ni—ECD Coulson 电离电导检测器	42
溴氰菊酯	蔬菜产品	①5%OV-101/Chromosorb W(80/100目)或②4%SE-30+6%QF-1/Chromosorb W(100/200目)的1.8m×2mm玻璃柱	Ar—CH ₄ (95+5)(载气) ①60ml/min②45ml/min 等温225℃	63Ni—ECD	81
氟氰菊酯及二氯苯醚菊酯的对映体转化或非对映体	标准	2.5%OV-21D/Vareport30(100/120目)的60cm×4mm内径柱	Ar—CH ₄ (95+5)(载气) 等温125℃	63Ni—ECD	82
增效醚	谷物产品	10%SE-30/Chromosorb W	无实用资料	FID	36
丙桥菊酯、半呋菊酯及二氯苯醚菊酯	标准	10%Silar-10—C/Gas—Chrom Q(100/200目)的6ft×3mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)35ml/min 等温250℃	FID	39
杀灭菊酯	雷梨胡椒、苹果和甜打	2%XE-60/Supelcoport(80/100目)的1.1m×2mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)30ml/min 等温215℃	3H—ECD	44
右旋反-呋呋菊酯及增效醚	整粒小麦	OV-101/Gas—Chrom Q(60/80目)的1.5m×2mm内径的玻璃柱	CH ₄ (载气)20ml/min 等温230℃	化学离子质谱	45
二氯苯醚菊酯、氟氰菊酯及杀灭菊酯	芹菜及动物产品	Ultra—Bond20M的1.8m×2mm内径的Pyrex玻璃柱	N ₂ (载气)20ml/min 等温240℃	63Ni—ECD	83
九种合成除虫菊酯	水果及蔬菜	①3%OV-17/Gas—Chrom Q(80/100目)的1m×4mm内径的玻璃柱；②25m×0.23mm壁涂OV-101(厚0.12um)的熔融石英柱	①等温235℃N ₂ (载气)50ml/min②无分流进样(305)N ₂ (载气)1ml/min 50℃(2min)……250℃/min…210℃(80min)	63Ni—ECD 毛细柱构成 气Ar—CH ₄ (9+1)20ml/min	84

(续表2)

溴氰菊酯	生物样品	3%SE—30/Chromosorb WHP的1m×4mm内径柱	Ar—CH ₄ (95+5)35ml/min, 等温260℃	63Ni-ECD	85
拟除虫菊酯及除虫菊酯	小麦、大豆及玉米	①2%XE—60+2%OV—17, ②SE—30	①215或210℃②210℃	ECD	47
氟氰菊酯及杀天菊酯	小麦及磨粉部分	3%OV—210/Gas—Chrom Q(90/100目)的0.6m×4mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)80ml/min等温200℃	3H—ECD	48
氟氰菊酯	作物	25m×0.32mm内径SE—54壁涂液微孔石英柱(0.5um厚)	He(载气)1.5m/min, 40℃ 20℃/min180℃1℃/min250℃	ECD	49
杀天菊酯二氯苯醚酯、氟氰菊酯及溴氰菊酯	水果及蔬菜	5%VO—101/Gas—Chrom Q(100/120目)的50cm×3mm内径不锈钢柱	无分流进样 N ₂ (载气)100ml/min 等温240℃	63Ni—ECD	86
呋喃丹	玉米	填充3.5g20%SE—30/Gas—Chrom 2(60/80目)的2ft×0.25in外径的铝柱	H ₂ (载气): 20帕斯(进样口) 等温165℃	Dohrmann微库仑计 氮检测器	50
西维因(直接色谱)	标准	0.5~2%阿皮松L/SE30硅烷化的Gas—Chrom P的2m×3mm内径玻璃柱	150~170℃	KCl处理的热离子 FID	87
以2,4-二硝基苯基醚衍生物计的甲基氨基甲酸酯	作物	10%DC—200/酸碱性硅烷化处理的硅藻土担体(60/70目)的18in×0.25in外径玻璃柱	N ₂ (载气)60ml/min 等温212℃	3H—ECD	54
西维因(直接色谱)	标准	装Carbowax20M表面改良的酸碱性Chromosorb W(60/80目)的17.4cm×2mm内径的玻璃柱	N ₂ (载气)7.2cm/s(10ml/min 等温183℃	①FID ②Rb ₂ SO ₄ -FID	88
有机磷及西维因	小麦、大麦、燕麦、高粱及稻米	①有机磷: 4%SE—30+6%SP2401/Chrom W(100/120目) ②西维因: 5%SE—30/chromosorb W(60/80目), 检测2-氯乙酸(1)酯	N ₂ (载气)70ml/min ①从150℃(敌敌畏)到210℃(杀螟松)②175℃(西维因)	①FPD ②ECD	3
氨基甲酸酯	标准	装填Carbowax20M改良的硅烷化担体的6ft×2mm内径玻璃柱	He(载气)25ml/min, 温度程序: 110℃10℃/min185℃	Hall电解电导检测器	89
西维因	小麦	用KOH15℃时处理的玻璃构成的50mm反应床再装上填有100/200目的Porapak Q的1.8m×2mm内径柱	N ₂ (载气)31ml/min, 等温200℃, 检测N-甲基氨基甲酸酯	Rb ₂ SO ₄ 热式FID	57
八种氨基甲酸酯	糙米和稻草	25m×0.3mm内径的SP—2100, 硅酮OV—1的玻璃毛细柱	无实用资料	热离子检测器	58
N-甲基氨基甲酸酯	标准	18m×0.31mm内径玻璃内涂SE—52毛细柱	He(载气), 线速度46cm/s, 分流比86:1, 温度程序: 170℃4℃/min190℃(2min)	FID	90
七种氨基甲酸酯	糙米及稻草	玻璃毛细柱	无实用资料	氮敏感性检测器	59

表3粮食保护剂的高压液相色谱测定法摘要

农 药	样 品	色 谱 柱	流 动 相	大致分析时间 (min)	检 测 器	参考文献
乙噻硫磷及其降解产物	玉米及苜蓿	uBondapakC-18	水-甲醇(60+40)1.0ml/min	8	UV(254nm)	19
有机磷	小麦粉	C-18(各种牌号)	甲醇-0.1MNaOH	20	柱上光解后电化学检测	34
乙基及甲基对硫磷	绿色蔬菜	5umRegioOctadecyl	乙腈水溶性电解质如 KCl, CH ₃ COOK(1.0ml/min)	10	UV(270nm) 电化学	120
增效剂	稻米、小麦大麦、黑麦、燕麦、玉米及豆	HitachiGel3010	乙醇(1.0ml/min)	5	荧光检测器	37
二氯苯醚菊酯	棉花	aWhatmanPartisilODS (柱40℃) bBrownleeLabs Si-5A	甲醇水(65+35)(1ml/min) 庚烷-乙醇(999+1) (1.6ml/min)	20 4	UV(254-280nm) UV(220nm)	122
右旋反卡呋菊酯	小麦	Spherisorb510W	丙醇-正己烷(3+997) (1ml/min)	无 资 料	UV(225nm)	48
拟除虫菊酯	小麦	uBondapakC-18	甲醇水(80+20)(2.5ml/min)	15	UV(235nm)	46
二氯苯醚菊酯	苜蓿	5umPartisil	十四烷-二氯甲烷-环己烷 (3+70+27)(0.9ml/min)	10	红外-UV(254nm)	123
拟除虫菊酯及西维因	大麦及小麦	5umSpherisorbODS 5umSpherisorb硅胶	2,2,4-三甲基戊烷-丙醇 (2)(90+10) 甲醇水(80+20)	10 达30	UV(224nm) UV(206nm)	31
氨基甲酸酯	洋白菜、玉米土豆及小麦	5umLiChrosorbSi60	丙醇(2)-异辛烷(5+95) (0.5~1.0ml/min)	达12	UV(254nm)	55
咪唑丹及其代谢物	胡萝卜、洋白菜、玉米豌豆、土豆及萝卜	5umLiChrosorbSi60	丙醇(2)-三甲基戊烷(1.0ml/min) (3+97)到(8+92)	达12	UV(254nm) UV(280nm)	124
咪唑丹及其代谢物	蔬菜	uBondapak-18Ressec-8 Radialpak	甲醇水(30+70)到(50+50) (1.0-2.0ml/min)	10	UV(200或203nm)	125
西维因	土豆及玉米	5umLiChrosorbSi60	丙醇(1)-三甲基戊烷(4+96) (1.0ml/min)	6	UV(254nm)或荧光检测 (丹甾衍生物)	126
咪唑丹及其代谢物	胡萝卜、玉米及土豆	5umLiChrosorbSi60	丙醇-2,2,4-三甲基戊烷(3+97) 到(15+85)(0.8-1.8ml/min)	达30	荧光检测(丹甾衍生物)	127
氨基甲酸酯	水果及蔬菜	①Nucleosil-Nitril, 5um ②LiChrosorb Diot, 10um ③LiChrosorbSi100,10um	2,2,4-三甲基戊烷-二噁烷 (9+1) (1-1.25ml/min)	30	UV波长随农药而定)	128, 129

(续表3)

氨基甲酸酯	蔬菜	uBondapakC-18	甲醇水(20+80)到(55+45) (20min程序)(1.6ml/min)	30	荧光检测器(柱后衍生)	130
氨基甲酸酯	水果及蔬菜	Lichrosorbis60	2.2,4-三甲基戊烷-二恶烷 ①97+3②76+24(6ml/min)	达40	UV(254nm)	181
呋喃丹及3-羟基呋喃丹	油菜植物	Spherisorb ODS	甲醇水(20+80)到(30+70) (1.0ml/min)	10-20	UV(280nm)	182
氨基甲酸酯、增效剂及有机磷	水果和蔬菜	6umZorbacC-8 (加热到35℃)	乙腈水(12+88)到(70+30) (30min梯度)(1.5ml/min)	30	荧光检测器(柱后标记)	24
涕灭威及其降解产物	土豆	10umLiChrosorbRP-18 或uBondapakC-18	乙腈-缓冲液PH7.6 代谢物(4+96)涕灭威(30+70) 2.0ml/min	20	代谢物UV(220nm) 涕灭威UV(247nm)	77
西维因及有机磷	水果及蔬菜	WatersRadapakA (ODS10um)	乙腈-水(60+40)(1.5ml/min)	无资料	UV(280nm)	133
西维因	小麦	WhatmanPartisil5	己烷-乙醇(90+10)(1.5ml/min)	5	UV(280nm)	61