

气相色谱法在有机磷农药残留量分析中的应用与进展

Application and Development of Gas Chromatography in the Analysis of Organophosphorous Pesticide Residues

钱莹
Qian Ying

苏小川
Su Xiaochuan

(广西建筑工程学校基础科 南宁 530003)
(Guangxi Architecture Engineering School
Basic Course Section, Nanning, 530003)

(广西卫生防疫站 南宁 530021)
(Guangxi Anti-Epidemic and
Sanitary Center, Nanning, 530021)

摘要 介绍了气相色谱法的发展及其作为一种常用的仪器分析方法的特点, 讨论了该方法在有机磷农药残留量分析应用方面的3个关键问题, 即: 样品的提取、色谱柱的选择、检测器的灵敏度。并详述了国内外有关气相色谱法分析有机磷农药残留量的研究进展及其未来的发展方向。

关键词 气相色谱法 有机磷农药残留量 分析 应用 进展

Abstract We describe the development of GC and its trait as a common instrumental analytical method. Three key problems of this method in OP pesticide residues analysis and application have been discussed. They are the collection of samples, the selection of chromatography column and the sensitivity of detector. The development of research and developing direction on GC analysis for OP pesticide residues at home and abroad was described.

Key words gas chromatography, organophosphorous pesticide residues, analysis, application, development

中图法分类号 O657.7

有机磷农药 (Organophosphorous Pesticides) 是30年代末问世的第二代人工合成农药^[1], 由于它具有广谱、高效、品种多和残毒期短等许多优越的特点, 问世不久便得到了迅速的发展, 至50、60年代已在世界范围内广泛推广。据不完全统计, 有机磷农药目前已发展近200个品种, 其中成为常用商品的已达60余种之多。我国从1956年开始研制生产有机磷农药, 现已能生产出40多个品种供应国内市场, 已成为世界农药生产大国之一。但是, 有机磷农药对

人畜的毒性较大,不少尚属剧毒品种,由于长期大量地使用,有机磷农药残留物污染环境的问题已日趋严重。为制订有效控制和保护环境的措施,国内外早已研究和建立了多种分析有机磷农药残留量的方法^[2~5],其中气相色谱法(Gas Chromatography)是目前应用最广泛的方法之一。

1 气相色谱法的特点及其在有机磷农药残留量分析方面的应用

气相色谱法是进入50年代以后,在柱层析的基础上发展起来的1种新型的仪器分析方法^[6]。由于涂渍各种不同固定液的气相色谱填充柱和毛细管柱具有高效的分离能力,多种农药可以一次进样,快速得到完全分离,从而进行定性和定量;同时,由于火焰光度检测器(FPD)和氮磷检测器(NPD)等这些选择性很高的气相色谱检测器的相继问世,使低至 10^{-12} g的有机磷农药组分,能轻易地被检测出来,杂质干扰问题也比薄层色谱法大大地减少,因此气相色谱法以其简单、快速、灵敏和准确的优越特点,在有机磷农药残留量的分析测试中很快便得到了广泛的应用。据有关资料介绍^[7],至80年代初,国外关于农药残留量的分析,应用气相色谱的检测就占据了70%。到了90年代,由于气相色谱分析技术的不断提高,有机磷农药残留量的分析,从以往单个农药的检测,进入了多种农药的多残留(Multiresidues)分析的新阶段。

气相色谱法分析有机磷农药残留量的关键在于:(1)有效地提取各种样品中有机磷农药的残留组分,最大限度地排除杂质干扰。(2)选择合适的色谱柱,进行高效的分离。(3)使用高灵敏度、高选择性的检测器,以达到准确的定性和定量测定。

样品的提取是气相色谱分析的前提。提取方法因样品种类、有机磷农药性状(主要指它的极性)而有所不同。有机磷农药包括磷酸酯、二硫代磷酸、硫酮磷酸、硫醇磷酸酯、磷酰胺和麟酸酯6大种类,其极性的差异很大,因此试图用一种溶剂将所有的有机磷农药同时提取是不可能的,而应根据农药的不同极性,选用相应的溶剂进行提取。例如,对于水果、蔬菜中乐果残留量的提取,一般以丙酮作溶剂匀浆抽提;而对于谷物中的敌敌畏的残留量,则应以甲醇作溶剂振荡提取。值得注意的是,提取溶剂的选择除应考虑农药在这种溶剂中的溶解度外,还应考虑样品中干扰物质在该溶剂中的溶解度等因素。日本学者K. Sasaki等人^[8]在这方面做了深入细致的研究,他们在提取农药的过程中,使用 NH_4Cl 和 H_3PO_4 组成凝结液沉淀干扰物质,结果使色谱分离的杂质峰明显减少,组分间分离度相对提高,而对提取的回收率无影响,这种方法很值得借鉴。另外,同一品种有机磷农药在不同的样品中,其提取溶剂的配比和提取的方法也有所不同。所以,正如Yoichi Aoki等人^[9]在他们进行的有机磷农药提取方法的对比研究中所指出的那样,提取溶剂和提取方法是有机磷农药残留量分析的一大关键。我国学者樊德方在他主编的《农药残留量分析与检测》一书中,也列出了许多常用有机磷农药的提取溶剂和方法,值得参考。

色谱柱是气相色谱分离的核心。它分为填充柱与毛细管柱两大类。它们之间的分离能力虽然差别很大,但都是依靠各种固定液的不同极性对农药组分进行分离的。所以,固定液选择合适与否,决定着农药组分在色谱柱上分离程度的好坏。实验证明,大多数有机磷农药都属高沸点化合物,分析时需要较高的温度进行汽化,所以选择高温固定液是有机磷农药分析的一个基本特点。这些高温固定液由高分子化合物组成,加热温度可高达 $200^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 以上。在极性方面,由于有机磷农药极性差异较大,有弱、中、强3种极性,故在选择固定液极性

时需要考虑的因素很多,一般可遵循相似相溶的原则^[10],即被分离的农药品种如果是极性化合物,应选择极性固定液;如果被分离的农药品种是非极性化合物,则可选用非极性固定液。如果同柱分析多种有机磷农药,则应按一定的比例,混合不同极性的固定液,以使各种组分在色谱柱上取得良好的分离。对于填充柱而言,担体的选择也是一个重要的因素。例如,对于敌百虫、内吸磷、乐果、氧化乐果等农药的分析,尽管选用了相应极性的固定液,但如果对担体不加以筛选和处理,它们的色谱峰形往往很差,以致于影响组分的定性定量。目前应用于有机磷农药分析的担体大约有几十种之多,但主要以白色硅藻土为主。例如,国产的上试-102和大连的405系列,国外的Chromosorb W AW DMCS, Chromosorb W AW HP和Gas Chrom. Q等。担体在使用之前,都应进行化学键合、酸洗和硅烷化(DMCS或HMDS)处理,新柱子的长时间老化也是必不可少的,其目的在于使担体对农药组分的吸附减至最低程度,否则将出现上述色谱峰形变差的现象。

毛细管柱是近20年迅速发展起来的一种分离效能极高的色谱柱,它的特点在于被分析组分在固定液上渗透性大、传质阻力小,不产生涡流,而且样品的用量也少。毛细管柱与普通填充柱相比,不但单位长度的塔板数多(理论塔板数可达 10^6),而且总长度(常用的有15 m-50 m)远远超过了填充柱(常用的有1 m或2 m),因此能很好地分离极为复杂的混合物。毛细管柱现已广泛应用于有机磷农药残留量的分析。

火焰光度检测器是目前分析有机磷农药使用最多、普及面最广的专用型检测器。它是根据硫、磷化合物在富氢火焰中燃烧时,能发射出不同波长的特征光,然后用特定波长的滤光片将特征光分离,经光电倍增管把光强度变为电信号进行测量的原理而专门设计制造的。因此它对有机磷农药这些含磷化合物的选择性特别好,灵敏度比较高,磷的检测限一般可达 1×10^{-12} g/s,线性范围达 10^3 ,这是化学法和薄层色谱法无法达到的。FPD检测器还具有杂质干扰小,对水不敏感,寿命长等优点,是一个成熟的检测器。根据碱盐受热挥发产生的蒸汽,在与被测分子中的磷、氮等原子作用后形成离子流的原理制造的氮磷检测器,也是一种专用于有机磷、有机氮农药检测的较新的高灵敏度的专用型检测器,它的性能比FPD检测器有了进一步的提高,磷的检测限可达 5×10^{-14} g/s,线性范围大于 10^4 ,而且它的结构更简单,造价更经济,是一个很有推广价值的专用型检测器。

2 国内外研究进展

国外应用气相色谱法测定有机磷农药始于60年代初期,此间,较早报道的研究成果有,美国学者M. C. Bowman^[5]应用问世不久的FPD检测器和不同的填充柱对各种有机磷、有机硫农药进行了探讨性的研究。早在1967年, Bowman在4根分别涂渍DC-200, QF-1, DC-710和DEGS不同极性固定液的填充柱上,以程序升温的方式,用FPD检测器,摸索了硫磷嗪、二嗪农、马拉硫磷和甲基-1605等20种有机硫、有机磷杀虫剂及其在牛奶和谷物饲料中的残留量的气相色谱测定条件,并分别测定了每种农药在这4根柱子上的相对保留时间。实验结果表明,牛奶和谷物饲料中低于0.01 mg/kg浓度水平的20种有机磷农药在FPD检测器上,尚有良好的应答值,各种农药在上述样品中的回收率分别达90%~95%和80%~90%,而且大多数农药在不同的柱子上分离良好。3年后Bowman在他的“含磷和含硫农药及其代谢物在4根热稳定色谱柱上的相对保留时间”一文中^[11],研究了双硫磷、杀螟松等138种含磷和含硫农药及其代谢物,在另外4根色谱柱上的相对保留时间,这4根柱子分别为涂渍OV-

101、OV-17、OV-210和OV-225不同极性的玻璃填充柱。1971年, Bowman^[12]又用口径为4 mm×2.4 m长,内填5%Dexsil300 Chromosorb WUAW DMCS 80/100目的玻璃填充柱,对地虫磷、苯硫磷等10种有机磷农药在牛奶中的添加回收率进行了探讨,进一步考察了填充柱测定有机磷农药残留量的灵敏度和准确度,同时还对HCL处理担体,消除有机磷农药被吸附的问题进行了研究。他的这些探讨为人们后来对各种有机磷、有机硫农药残留量的测定提供了很有价值的经验。

我国在这方面的研究工作开展得较晚,较早应用FPD检测器开展此项工作的我国学者任耐安等人,1978年在他们的“气相色谱法测定水稻中嘧啶氧磷残留量”一文中^[13],详细介绍了他们检测水稻中嘧啶氧磷残留量所使用的色谱柱、检测器灵敏度以及方法回收率等色谱条件及数据。进入80年代以后由于气相色谱分析仪器在我国的推广普及,我国的农药残留量的研究工作也从单一组分的测定进入了大批样品多残留的分析。1981年中国科学院等单位应用键合固定相气相色谱法对长江水中有机磷农药残留量的污染情况进行了调查^[14]。在此项调查中,他们通过对大连405担体进行Carbowax 20M的“键合”改性,制成了新型的担体,并在这种国产担体上分别涂以1.5%Dexsil 300和3%QF-1固定液,对敌敌畏、甲拌磷和乐果等15种有机磷农药进行了测定,结果农药组分分离效果良好,方法灵敏度和加标回收率,都达到了较好的水平,为当时长江水域有机磷农药污染的调查提供了可靠的科学数据,同时也进一步证明了国产担体的实用性。

由于填充柱在高效分离和异构体鉴别等方面的局限性,国外在进入70年代以后,研制开发了性能优越的小口径(0.2 mm)毛细管柱的应用。1976年就有报道Krijgsman^[15]在涂渍SE-30的毛细管柱上,用FPD检测器对59种有机磷农药进行了测定,这是一次同柱多组分的成功分离,人们从中领略到了毛细管柱的高效分辨率。80年代中期,人们在吸取填充柱可大体积进样和小口径毛细管柱高效分离的优点的基础上,通过改进又推出了一种既能大容量操作、无需分流又有良好分离效果的宽口径(0.53 mm)毛细管柱,进一步拓宽了毛细管柱在定性定量分析中的实用性。K. Sasaki^[16]等人在他们的“作物中多种有机磷农药的简便提纯和气相色谱法测定”一文中,就有各种不同极性的宽口径毛细管柱分析应用的详细介绍。文中结果表明,2.0 μL的大体积进样量对于宽口径毛细管柱来说仍然适用而无需分流;与填充柱相比分离效果大大提高而分析结果更具良好的重现性。80年代后期至90年代初,国外毛细管柱气相色谱技术的应用已相当普及,利用小口径或宽口径毛细管柱对不同样品中的有机磷农药残留量的分析常有报道^[17-19]。我国在毛细管柱的分析应用方面,近10年来也有了很大的进展,1987年李聪等人^[20]用内涂OV-101,口径为0.2 mm×20 m的毛细管柱,在NPD检测器上对敌敌畏、乐果等20种有机磷农药及其在水果、蔬菜等样品上的残留量进行了测定。随后报道的还有,楼小华等人^[21]的“25种残留水平的有机磷和有机氮农药的毛细管柱气相色谱分析”和庄无忌^[22]的“毛细管气相色谱法测定果蔬中20种有机磷农药残留量”的分析论著。另外,在大口径毛细管柱的应用方面,我国学者也开始进行了积极的探讨,如何抗生等人的“大口径毛细管柱气相色谱法测定果菜中多组分有机磷农残的研究”一文^[23],对国内常用的敌敌畏、甲胺磷等多种有机磷农药在菜心、小白菜等样品中的残留量和添加回收率都进行了测定,各种农药的回收率达86.9%~105.3%,变异系数在3.7%~8.5%之间。这些文章的实验结果,都进一步表明了毛细管柱气相色谱法在有机磷农药残留量的定性和定量分析中的可靠性和实用性,它已成为当今有机磷农药残留量分析的一个发展方向。

由于气相色谱法检测有机磷农药残留量的技术已日臻成熟,许多国家纷纷开展了本国食品、农作物等方面的农药残留量污染的调查,并制订了常用有机磷农药允许残留量的卫生标准和相应的国家标准分析方法,如美国的PAM法,西德的农林部法定方法和日本的环境污染分析法。这些方法在樊德方主编的《农药残留量分析与检测》一书中即有详细介绍。我国卫生部也于1986年颁布了食品中有机磷农药残留量测定的标准方法^[24],并制订了食品中部分常用有机磷农药允许残留量的标准^[25]或暂行标准^[26]。

3 展望

随着有机磷农药残留量的检测逐步向着异构体、同系物、代谢衍生物、轭合物以及最终产物同时分析的新方向发展,单一的气相色谱技术将越来越难于满足这一多组分、高精度定性分析的要求。而气相色谱/质谱(GC-MS)联用技术^[27]、气相色谱/质谱/富立叶红外(GC-MS-FTIR)联用技术^[28],以及液相色谱/质谱(HPLC-MS)联用技术^[29],无疑将成为今后分析有机磷农药残留污染物的发展方向。

参考文献

- 1 颜世伟. 有机磷农药. 农药, 1990, 1: 47.
- 2 Burchfield H P et al. Analysis for OP insecticides and metabolites, J. Chromatog. Sci. 1975, 13 (5): 202.
- 3 Edwards M J, Determination of pesticide residues in food crops, Anal. Chem. 1973, 10 (8): 206.
- 4 Getz M E, Thin layer chromatography of OP insecticides with several adsorbents and ternary solvent systems, AOAC, 1968, 51 (5): 1101.
- 5 M C Bowman et al, Temperature programmed GC of 20 Phosphorus containing insecticides on 4 different columns and its application to the analysis of milk and corn silage, AOAC, 1967, 50 (6): 1228.
- 6 沈小婉主编. 色谱法在食品分析中的应用. 北京: 北京大学出版社, 1992, 1.
- 7 樊德方主编. 农药残留量分析与检测. 上海: 上海科技出版社, 1982, 92.
- 8 K Sasaki et al. Simplified cleanup and GC determination of OP pesticides in crops, AOAC, 1987, 70 (3): 460.
- 9 Yoichi Aoki et al. Comparative study of methods for the extraction of eleven OP residues in rice, AOAC, 1975, 58 (6): 1286.
- 10 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1981, 192.
- 11 M C Bowman et al. GLC retention time of pesticides and metabolites containing phosphorus and sulfur on four thermally stable columns, AOAC, 1970, 53 (3): 499.
- 12 M C Bowman et al. Use of dexsil 300 on a specially washed chromosorb w for multicomponent residue determinations of phosphorus and sulfur-containing pesticides by flame photometric GLC, AOAC, 1971, 54 (5): 1086.
- 13 任耐安, 高成仁. 气相色谱法测定水稻中啶啉氧磷残留量. 农药工业, 1978, 4: 29.
- 14 中国科学院等. 应用键合固定相气相色谱分析长江水中有机磷农药残留量. 农药, 1981, (2): 1.
- 15 Krijgsman W et al. Determination of OP pesticide residues by GC with capillary column and flame photometric detector, J Chromatog, 1976, 117 (1): 201.
- 16 苏小川. 作物中多种有机磷农药的简便提纯和气相色谱测定. 农药译丛, 1990, (2): 54.
- 17 M Joyoda, K Adachi et al. Simple analytical method for OP pesticide residues in milk, AOAC, 1990, 73 (5): 770.
- 18 K W Edrell et al. Capillary column GC with NPD for determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in finished drinking water; collaborative study, AOAC, 1991, 74 (2): 295.

- 19 Valerio Leoni. Multiresidue method for quantitation of OP pesticides in vegetable and animal foods, AOAC, 1992, 75 (3): 511.
- 20 李 聪等. 多种有机磷残留量的毛细管柱气相色谱分析. 色谱, 1989, (1): 30.
- 21 楼小华等. 25种残留水平的有机磷和有机氮农药的毛细管柱气相色谱分析. 农业环境保护, 1989, 2: 31.
- 22 庄无忌等. 毛细管气相色谱法测定果蔬中20种有机磷农药残留量. 色谱, 1994, 12 (3): 202.
- 23 何抗生. 大口径毛细管气相色谱法测定果菜中多组分有机磷农残的研究. 第十次全国色谱学术报告论文集(上册). 南京: 中国化学会色谱委员会, 1995, 160.
- 24 国家卫生部. 食品卫生检验方法理化部分. 北京: 中国标准出版社, 1985, 74.
- 25 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准汇编, 北京: 中国标准出版社, 1995, 21.
- 26 张 莹. 我国食品中农药残留限量标准介绍. 农药科学与管理. 1994, (1): 35.
- 27 Hong J K et al. Simultaneous analysis of 25 pesticides in crops using GC and their identification by GC/MS spectrometry, J Chromatog, 1993, 639 (2): 261.
- 28 沈小婉主编. 色谱法在食品分析中的应用. 北京: 北京大学出版社, 1992, 8.
- 29 Jame E Conaway, New trends in analytical technology and methods for pesticide residues analysis, AOAC, 1991, 74 (5): 715.

(上接第21页)

野生动物, 并禁止出售贩运其产品, 加强对野生动物产品的市场管理。

(2) 为确保药用动物资源的恢复和提高蕴藏量, 将动物的繁殖期(每年3月~8月)为禁猎期, 严禁一切狩猎活动, 各地相应制订有关法规。

(3) 加强对现有自然保护区的管理, 在不同类型的保护区内任何时间均应禁止任何形式的狩猎活动。

(4) 将现有林场或集体林场辟为禁猎区。

(5) 有计划恢复一部分亚热带常绿阔叶林, 特别是要保护好目前现有残存部分常绿阔叶林及其药用动物, 使它成为野生动物的“种源地”和“蔽难所”。

(6) 积极开展各种药用动物人工养殖, 除已成功的种类外, 主管部门应有计划地立项对药用热门种类进行人工试养, 逐渐改变这些产品完全由野生状态下猎取满足需要的局面, 这也是合理利用药用动物资源的有效途径之一。

总之, 在目前药用动物资源贫乏的情况下, 为恢复资源、保存资源, 采用人工饲养繁殖逐步替代野外捕杀, 用人工繁养的动物代替猎杀野生动物取得最大的经济效益则是合理利用药用动物资源的方向。

参考文献

- 1 林吕何. 广西药用动物. 广西科技出版社, 1991.
- 2 中国药用动物志协作组. 中国药用动物志. 第二册, 天津: 天津科学技术出版社, 1983.