

农药残留量分析与检测

樊 德 方 主 编

上海科学技术出版社

农药残留量分析与检测

樊 德 方 主 编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是介绍农药残留量分析与检测的专门著作,分基础原理和各论两大部分。基础原理部分,着重论述了农药残留量分析基本方法的原理,如检测样品的前处理、薄层色谱技术、气相与液相色谱测定技术,以及残留量测定的分析误差等内容。各论部分,重点介绍有机氯、有机磷、有机氮三大类农药,以及其他常用的和有发展前途的农药的残留量分析方法。书中通过典型实例,对各种类型农作物、农副产品与某些环境样品中残留农药的测定作了系统的介绍,并对现行的国内外测定方法作出较为全面、深入的综述。

本书可供农业、环境保护、外贸商检、卫生、化学工业等系统从事农药残留、代谢研究工作者和各级监测站有关工作者,以及大专院校环境保护等专业师生参考。

农药残留量分析与检测

樊德方 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 17 字数 490,000

1982年7月第1版 1982年7月第1次印刷

印数: 1—5,200

统一书号: 16119·733 定价: (科五)1.75元

编写人员

(以姓氏笔划为序)

王琴荪 南开大学元素有机化学研究所

陈宗懋 中国农业科学院茶叶研究所

陈鹤鑫 浙江农业大学

张乐津 中国科学院大连化学物理研究所

戚澄九 浙江农业大学

樊德方 浙江农业大学

前 言

随着农业生产水平的不断提高,农药的使用日趋广泛。但在农药使用中,农药的毒性问题,特别是对人和牲畜的慢性毒害,是不应该忽视的。目前,由于某些类型的农药及其代谢衍生物,它们在环境中的稳定性,以及对人和牲畜的致畸、致癌、致突变性,也产生了它的公害问题。为了确保安全用药,农药残留量测定技术的应用,在农业、卫生、商检和环境保护等业务范围内已是不可缺少的一项新兴技术,日益引起广泛的重视。

我国农药残留量测定方法的研究,在五十年代,就已有黄瑞纶教授等着手进行,从七十年代开始,由于生产实践的需要,中央农业部等有关部门委托浙江农业大学,组织全国有关的教学、科研单位,成立了农药残留协作组,为了研究农药在环境中的残留、代谢动态,开展了痕量农药测定方法的摸索,但是这项工作的进展,还远远不能适应形势发展的需要。

为了广泛地介绍农药残留量测定技术,推进我国此项工作的深入开展,我们根据自己数年的工作体会,注意采用国外比较先进的分析手段和测试技术,编写了《农药残留量分析与检测》一书,希望能对我国农药残留、代谢等方面的研究工作起一些有益的参考作用。

本书分基础理论、各论两大部分。基础理论部分,对农药残留量测定技术作全面介绍,着重阐述与农药残留量检测基础技术有关的概念与理论;各论部分叙述了有机氯、有机磷、有机氮三大类农药的残留量测定方法。通过典型实例与文献综述,既作系统介绍,亦尽可能进行深入探讨。

需要说明的是,农药残留量的测定方法,并不是一成不变的,它必然随着今后科学研究手段的革新、农药品种的变换和农药安全标准的不断提高而有所进展。因此,我们热忱地希望广大读者,密切注意国内外这方面的研究动态,大胆革新,不断改进测定技术,以逐步完善和发展我国农药残留量的测定工作。

农药残留量分析涉及多种检测技术,为了提高本书质量,编写中根据各人专业特长,分章专题论述。其中第一章、第九章、第十章,由樊德方同志撰写;第二章、第五章,由王琴荪同志撰写;第四章,由张乐沅同志撰写;第七章由戚澄九同志撰写;第三章、第六章,由陈鹤鑫同志撰写;第八章由陈宗懋同志撰写。在最后统稿、定稿过程中,陈鹤鑫同志协助作了大量工作。

鉴于编者水平有限,本书必有不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

樊 德 方

一九八二年四月

目 录

第一章 概 论

第二章 农药残留量分析的前处理

一、提取	8
(一)提取方法	8
(二)提取剂	9
(三)提取条件的选择	9
(四)各种提取体系	10
(五)提取效果的考察	14
二、浓缩	15
(一)蒸馏及减压蒸馏	15
(二)K-D 浓缩器	15
(三)微型浓缩柱	16
(四)其他浓缩装置	16
(五)浓缩过程注意事项	17
三、净化	18
(一)柱层析法	18
(二)液-液分配法	20
(三)磺化法	24
(四)低温冷冻法	24
(五)吹蒸法	25

第三章 薄层色谱测定技术

一、薄层色谱的特点和应用	27
二、薄层色谱法原理	28
(一)分配层析作用	29
(二)吸附层析作用	29
三、样品的预处理	30
四、薄层的制备	31
(一)吸附剂选择	31
(二)薄层的制备技术	32
(三)活化处理	34
五、展层分离	36

(一)点样技术	36
(二)展层分离	36
六、化学显色技术	39
(一)显色反应的要求	39
(二)显色反应的条件	39
七、薄层-酶抑制技术(TLC-EI)	41
(一)原理	41
(二)酶源种类与来源	42
(三)酶的基质	42
(四)显色反应类型	42
(五)显色技术	44
八、荧光显色技术	48
(一)农药的预处理	49
(二)荧光显色技术	50
九、薄层色谱的定量方法	51
(一)薄层色谱称重法	51
(二)薄层色谱色阶比色法	51
(三)薄层色谱溶出法	52
(四)斑点面积计算法	53
(五)薄层色谱工作曲线法	53
(六)薄层色谱原位扫描定量法	56
 第四章 气相色谱测定技术	
一、原理及分离条件的选择	59
(一)常用名词和符号	60
(二)组分的分离	61
(三)理论塔板和有效塔板	61
(四)需要色谱柱长的计算	63
(五)影响等板高度的因素	63
(六)操作条件对色谱分离影响	64
二、色谱柱	65
(一)色谱固定液	65
(二)担体	72
(三)色谱柱的制备	75
(四)毛细管色谱柱	76
三、检测器	76
(一)检测器的一般性能	77
(二)火焰离子化检测器	78
(三)电子捕获检测器	79
(四)火焰光度检测器	81
(五)热离子检测器——氮磷检测器	82
(六)电化学检测器	84

(七)在农药残留量测定中检测器的选择	85
四、定性与定量分析	85
(一)定性分析	86
(二)定量分析	89
五、用气相色谱法进行农药残留量测定的问题与展望	92
(一)有机氯农药的测定	93
(二)有机磷农药的测定	93
(三)有机氮农药的测定	95
 第五章 高效液相色谱测定技术	
一、高效液相色谱基本理论	98
二、高效液相色谱仪的结构	101
(一)输液泵	102
(二)检测器	102
(三)色谱柱填充剂	104
三、高效液相色谱在农药残留量分析中的应用	105
(一)有机氯农药	106
(二)有机磷农药	107
(三)氨基甲酸酯类农药	109
(四)取代脲类除草剂	111
(五)苯氧乙酸类和三嗪类除草剂	112
(六)苯并咪唑类	113
[附]表1 用于液-液色谱和液-固色谱的单体和填充剂	113
[附]表2 键合固定相	114
[附]表3 高效液相色谱仪	114
 第六章 残留量测定误差和数据整理	
一、残留量测定的误差	116
(一)系统误差	116
(二)偶然误差	116
(三)过失误差	117
二、误差的表示方法	117
(一)准确度	117
(二)精密度	118
(三)公差和变动系数	119
(四)准确度和精密度的相关性	119
三、误差的检验和校正	120
(一)对照试验	120
(二)空白试验	121
(三)仪器的校正	122
四、残留量测定结果的整理和分析	122

(一)有效数字及其运算规则	122
(二)真值和平均值	124
(三)异常数据的取舍	125
(四)测定结果的整理	126

第七章 有机氯农药残留量测定方法

一、提取	140
(一)水质	140
(二)土壤	141
(三)植物	141
(四)动物	142
(五)油脂类	143
二、净化	144
(一)磺化法	145
(二)弗罗里硅土柱层析法	146
(三)氧化铝柱层析法	148
(四)其他柱层析法	148
(五)液-液分配法	151
三、检测	152
(一)气相色谱法	154
(二)薄层色谱法	160
[附] 测定有机氯农药残留量的 AOAC 方法	166

第八章 有机磷农药残留量测定方法

一、提取	180
(一)美国 PAM 法	183
(二)西德农林部颁布的法定方法(1976)	183
(三)加拿大健康和卫生部颁布的方法(1973)	185
(四)英国农业、渔业和食品部的农药残留量专家委员会推荐的方法(1977)	185
(五)日本环境污染分析法(1973)	186
(六)瑞典国家食品署报道的方法(1978)	186
(七)Kovačicova(捷克)的柱上提取法(1974)	186
二、净化	188
(一)液-液分配法	188
(二)柱层析法	188
(三)吹蒸法(Sweep Co-distillation)	196
(四)低温冷冻法	197
(五)残留农药靶合物或结合物的净化	197
三、检测	197
(一)薄层色谱法	197
(二)气相色谱法	210

(三)液相色谱法	213
(四)分光光度法	215
[附]一、大米、苹果、叶菜中对硫磷残留量的测定方法	216
[附]二、小麦、茶叶中乐果和氧乐果残留量测定方法	219

第九章 有机氮农药残留量测定方法

一、样品的前处理	226
(一)提取	226
(二)净化	230
二、检测	233
(一)气相色谱法	233
(二)薄层色谱法	236
(三)分光光度法	238
(四)其他方法	240
[附] 作物中氨基甲酸酯杀虫剂残留量分析方法	241

第十章 其他类型农药残留量测定方法

一、有机磷农药残留量的检测	246
(一)样品的消化	247
(二)净化分离	248
(三)残留砷量的测定方法	249
二、拟除虫菊酯类农药残留量的检测	252
(一)薄层色谱法	254
(二)气相色谱法	256
[附]一、二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDC)测定方法	259
[附]二、植物组织内溴氰菊酯残留量测定方法	260

第一章 概 论

自从滴滴涕、六六六等有机农药使用以来,化学农药日益被人们所重视。随着农业生产的发展,病虫害与杂草为害作物生长的问题急需解决,也促使农药生产的品种与数量不断增加。目前,国外农药的总产量,以含百分之百有效成份计约为二百万吨。生产的农药约 1300 多种。常见产量较大的约有 50 种左右。

我国农药工业,解放以来从无到有,从小到大,发展较快。到目前为止,建成的大、中型农药厂有百余个,生产了近百种农药,加工的制剂也有百余种,农药产量在不断提高,1978 年农药总产量为 53.3 万吨,占世界第四位。

化学农药在作物病、虫、杂草害的综合防治中占有重要的地位。但是由于长期和大量地使用农药,尤其在开始时,人们对农药在自然界、生物体中的运动规律,诸如代谢途径、降解方式、残留积蓄等方面知识掌握不够,同时也由于开始时对农药毒性的认识,局限于急性毒性方面,忽视了农药慢性毒害的严重性,致使一些性质较为稳定、对人和牲畜又具积蓄性慢性毒害的化学农药,象含汞、铅等金属元素的农药制剂,以及大多数有机氯制剂,污染了自然环境,并通过生物富集和食物链锁,造成了它们在动植物体内,甚至在人体内的积贮,出现了今日农药的公害问题。

目前可以说农药的慢性、累积性的毒性问题比它们的急性毒性更引起人们的关注。高残留类型农药在很多国家已纷纷被禁用或将被淘汰。在一种新农药的毒性报告中,它对试验动物的致畸性、致癌性、致突变性以及慢性神经性毒性等试验数据是衡量它发展地位的重要依据。

由于农药种类多,防治面广,作用快,防治迅速,并能用机动工具或飞机喷洒,可以大面积地施用,因而在农业现代化生产措施中,在较长时间内农药还是占有重要的地位。在某些情况下,譬如大面积地开垦荒地或采用免耕法操作,使用除草剂消灭杂草仍是一种不可缺少的手段。

目前,国外有一些国家积极开展农药残毒、代谢等方面的研究,了解农药在环境、人畜、作物中的变化规律,制订了一系列的安全用药措施,基本上控制了农药的污染问题。

所以要了解一种农药较长时间使用后会否发生污染,就必须研究这种农药的残留动态、代谢动态等方面的特性。

研究农药的残留动态,大体上包括下述几方面的内容:

第一,了解农药在保护对象(作物)中的消失速度(半衰期);

第二,了解农药在环境,特别是在土壤中的消失速度(半衰期);

第三,了解使用不同浓度、不同施药次数、不同加工剂型等条件下,在作物各主要部位的蓄积情况;

第四,了解在收获对象上不同部位的残留情况,例如稻谷的谷壳、糠以及米,果实的皮和肉等;

第五,某些地区较长时间使用这类农药后,了解在市场供应商品中的药剂残留量;

第六,了解在上述地区自然环境中,主要是土壤(包括不同耕作制度)和水系(池塘、溪流、湖泊和江河)中的残留情况;

第七,了解在上述地区水生和陆生生物体系中富集以及在人畜体内的蓄积情况,等等。

研究农药的代谢动态大体上包括有下述几方面内容:

第一,研究农药在植物体外无酶作用下与植物体内在酶系影响下的衍生和降解途径,以及所形成的中间代谢产物和最终代谢产物的形式和数量;

第二,研究不同种类植物的生理生化特性与农药代谢、降解的相关性;

第三,研究农药在土壤中好气条件下与厌气环境中的衍生和降解途径,以及所形成的中间与最终代谢产物的形式与数量;

第四,研究不同土壤种类的理化特性和微生物相与农药代谢、降解的相关性;

第五,研究农药在动物体内的代谢情况,主要观察在活体外与有关器官组织培养下农药的变化情况和形成的产物种类,另外也可从动物喂食低剂量农药后在排泄物(小便、粪便)与血液中收集到的产物,来判断农药在动物体内的变化情景;

第六,研究农药在自然环境中光照下的光化代谢途径和产物;

第七,研究农药在生物体内的结合情况与土壤中的结合情况,等等。

要进行上述这些内容的研究,发展残留农药的测定技术是必不可少的基础。农药残留量测定技术实质上包括:(1)试测对象中残留农药的提取技术;(2)样品提取液中痕量农药与杂质的分离技术(净化);(3)残留农药的痕量检测技术;(4)提取液中残留的农药亲体和其代谢产物的分离与鉴定技术。

近年来,由于农药的使用品种愈来愈多,为此残留农药的检测,往往不满足于了解一种农药在作物上的残留情况,因而也兴起了“多残留”(Multiresidue)测定技术。

由于需要阐明残留在环境、生物体中农药的数量是很微小的,有的是微克级,有的甚至是毫微克级或比此剂量还小,在这种痕量的概念基础上,对检测仪器的灵敏度也就提出了严格的要求(痕量的级别见表 1-1)。

因此,残留农药的含量常以检得农药量占检样量的百万、十亿、万亿分之几来表示,如 ppm 为 1/million(百万); ppb 为 1/billion(十亿); ppt 为 1/trillion(万亿)。

表 1-1 克以下计量单位及其换算

采用单位名称	代 号	对主单位(克)的比	折 合 克 数
克	g	—	—
毫克	mg	千分之一克	$1\text{mg} = 10^{-3}\text{g}$
微克	μg	百万分之一克	$1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$
毫微克(纳)	ng	十亿分之一克	$1\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$
微微克(皮)	ρg	万亿分之一克	$1\rho\text{g} = 10^{-12}\text{g}$
飞	fg	千万亿分之一克	$1\text{fg} = 10^{-15}\text{g}$
阿	ag	百亿亿分之一克	$1\text{ag} = 10^{-18}\text{g}$

对环境中或作物上残存的农药残留量的认识,随着检测手段的发展和完备而不断发展。当人们刚认识农药的慢性毒害威胁着人类健康时,由于检测仪器的灵敏度不高,又缺乏专一性,对能引起慢性毒害的农药残留量的概念与现今相比实质上差异甚大。在五十年代初期对有机农药(当时主要是有机氯农药滴滴涕、六六六等)的残留量测定方法仅局限于使用比色法和容量法。例如,在比色测定中将提取液内滴滴涕或六六六经消化后在碱性溶液中进行显色测定^{[1,2]*};也用偶氮苯法分析提取液中艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂等某些环戊二烯类农药的残留量^[3,4];以及用苯或正己烷提取后与含有乙醇胺的碱性醇液作用、显色以测定作物或土壤中的氯丹、七氯等农药^[5,6]。此外,对各种有机氯农药还有其他一些特定比色方法。至于容量法中曾用全氯法与释放氯法,使有机氯农药分子中的氯原子全部地或按农药的分子结构部分定量地释放出来,然后用硝酸银进行滴定,从提取液中存在的氯离子数推算出残留的农药数量^[7,8]。

由于上述测定方法有的缺乏选择性,有的灵敏度不高,因而不可能得出较小的检测极限,甚至有时象全氯法等,也不能排除其他含氯杂质的干扰,从而影响对测定结果的正确评价;其次,这些测定方法中有的达不到将被测农药与其他杂质(包括同类型的其他农药)和代谢衍生物分离的目的,也影响了测定结果。所以,五十年代人们对农药残留毒性的认识仅局限于初级启蒙阶段。

随着仪器分析与层析技术的发展,农药残留测定技术进展很快。前者提供了灵敏度高、选择性专一的检测手段,后者使我们能将被测对象与各类杂质、各种代谢、降解衍生物得到很好分离的效应。二者关系如图 1-1。

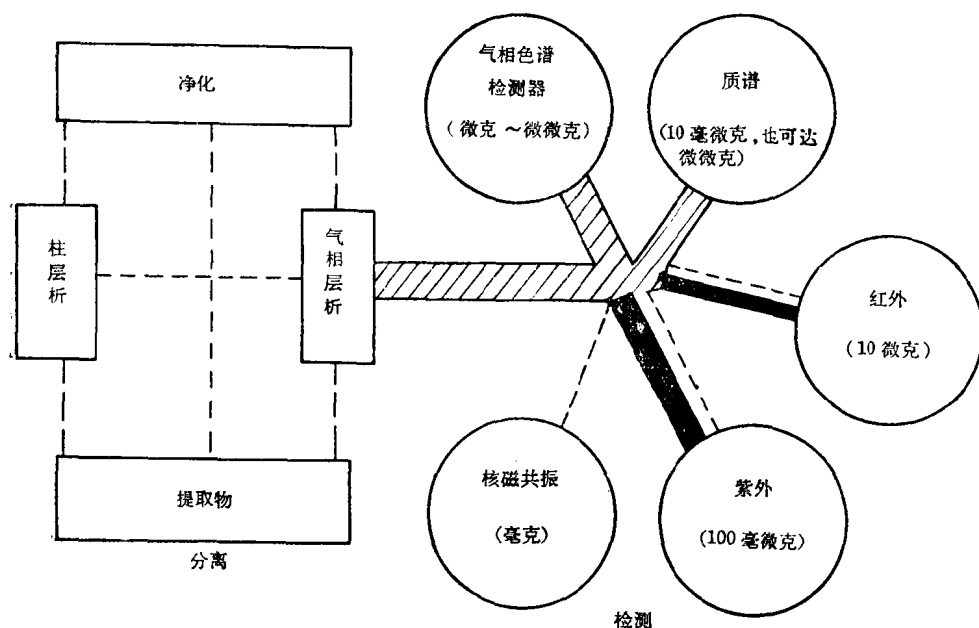


图 1-1 农药残留量分析过程中分离和检测的流程^[9]

粗实线 表示两者可以联结且是常用的;

细实线 可以联结但不常用;

虚线 经净化后再在这些仪器上分开来进行检测。圈内剂量表示能检测出的量。

* 此处所示的[1,2],为参考文献目录中[1]、[2],下同。

由于分析手段的改进与提高,使人们对农药残留毒性的概念有了进一步的理解,也就是说,必须要了解残留农药的下述特点:

第一,了解农药在环境中的演变过程以及环境因子对农药残留动态的影响程度;

第二,了解农药在生物体内酶系作用下的微观动态;

第三,了解农药与其他外来化学物质(包括其他类型的农药)在生物体内的增毒与颀颀机理;

第四,农药在生物体内与组织组成成分的关联情况;

第五,农药在自然环境中和生物体内的归宿,它的中间代谢形式,最终残留物的形式、数量与在毒理学中所占的地位。

此外,由于分析手段的改进,发展了多残留测定技术,这样,农药对食品(各类作物产品、水产品、禽畜产品)的污染程度也可作出全面的评价。

由于对农药残毒认识水平的不断提高,人们对安全用药措施的要求也变得更为严格、更为全面。例如,对某些农药的最大允许残留标准,近年来就不断有所改变(表 1-2)。

表 1-2 某些农药最大允许残留标准的改变情况

农 药	制订标准国家或组织	标 准 改 变 情 况		对 象
		年 份	允许残留标准(ppm)	
滴滴涕、六六六丙体	日 本	1969	0.5	果树、蔬菜
		1973	0.2	
对 硫 磷	日 本	1969	0.3	糙米、马铃薯
		1971	不得检出	
杀 螟 松	联合国 FAO/WHO	1974	0.1	碾过的米
		1976	1	
西 维 因	西 德	1966	3.0	果树、蔬菜
		1973	1.2~2.5	
乐 果	西 德	1966	0.5	果树、蔬菜
		1973	1.5	

另外,通过对各种农药的代谢研究,明确了农药残毒与代谢的相关性,了解到有些代谢产物与农药亲体一样,存在残毒问题(如滴滴涕的代谢产物滴滴依等),或者比亲体的残留毒性更为突出(如杀虫脒的代谢产物 4-氯邻甲苯胺),甚至有的残毒问题更是由代谢物所引起(如代森类杀菌剂的代谢产物乙撑硫脲)。这样对“农药残留”(Pesticide Residue)一词的毒理学意义也有更完整的认识。在 1975 年联合国 FAO/WHO 联席会议报告中,认为“农药残留”一词应包括那些有毒理学意义的特殊衍生物,诸如降解或转化产物、代谢物、反应产物,以及杂质^[10]。

鉴于上述情况,农药最大残留允许标准的制订也有相应的修改。例如,有些允许残留量要求除农药亲体外,还应包括它们的氧化物,如内吸磷、乙拌磷、乙硫磷、溴苯磷、乐果、对硫

磷和甲基对硫磷、倍硫磷、丰索磷、蝇毒磷、皮蝇磷、七氯、氯丹、滴滴涕等；有些要求包括它们的降解产物，例如规定食品中的磷胺允许残留量包括它的脱乙基衍生物，代森类农药的残留界限由乙撑硫脲的测量量来决定，杀虫脒的残留允许量是指杀虫脒亲体和其他代谢物的总和，残杀威的主要代谢物也被要求包括在它的残留允许量范围内。

气相色谱仪是测定残留农药的主要手段。气相色谱技术的进展更关系到残留农药测定技术的提高。气相色谱是随纸层层析、柱层析等发展而来的一种分离、检测技术。多种类型的固定液、载体的选用使它能有效地将待测农药与其他化合物进行分离。此种装置上联结了各种检测器就可定量地把检测对象以图谱形式记录下来。

近二十年来，用作检测各类农药的气相色谱仪的检测器种类日益完善。由于检测灵敏度不断提高，最小检出量一般可达皮级(μg)至飞级(fg)。检测极限已由 ppm 提高至 ppb 或 ppt。

例如，电子捕获检测器(ECD)适用于样品中残留的有机氯农药的检测。有时也可用于测量含卤素、氧、硫的其它类型农药及它们的衍生物。敏感度一般可达 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ 克/秒，线性范围为 3~4 个数量级，检测样品中六六六等有机氯农药的检测极限可达 ppb 级或小于 ppb 级。

火焰光度检测器(FPD)有检测磷化物(HPO 类)与硫化物(SS 类)二种滤光片，前者用 526 毫微米波长，后者用 394 毫微米波长，适用于检测样品提取液中有有机磷、有机硫农药的残留量。一般用于检测有机磷农药尤较灵敏，敏感度可达 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 克/秒，线性范围有 3 个数量级，对杀螟松、马拉松等有机磷农药的最小检出量可达 0.1~0.01 毫微克。用火焰光度检测器测量含硫农药敏感度为 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ 克/秒，线性范围为 2 个数量级左右，最小检出量约 0.1 毫微克。

热离子化检测器(TID)或碱火焰离子化检测器(AFID)，由于选用的碱盐性质不同，可以检测有机磷、有机氮以及含卤素的有机农药的残留量。例如选用溴化铯碱盐，对有机磷农药的敏感度可达 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 克/秒，选用氯化铷或硫酸铷作碱盐对有机氮农药的敏感度达 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ 克/秒，选用氯化钾等碱盐检测含卤素的有机农药的敏感度为 10^{-10} 克/秒左右。

这类检测器的性能近年来又得到不断改进。早先碱源的形式是将碱盐涂在白金丝上，这样不但使用的寿命较短，性能也不稳定，近年来改进为压成碱环，或与陶瓷、玻璃等烧在一起形成珠(例如，中国科学院大连化学物理研究所研制的铷珠)，尤其是后面一种碱源使用效果更好。

以上检测器是目前用于检测残留农药的三大主要类型。近年来又提出了一种称为热能分析器(TEA)的气谱检测器，用它检测含氮化合物的检测极限可达 ppb 级^[11]。当然尚有一些新类型检测器不断在研制中，并试用于残留农药的测定^[12]。

近几年来气相色谱仪和质谱仪的联用技术(色质联用仪)也日益普遍。通过适当的浓缩，大多数化合物在 100 毫微克已能制成优良的质谱图谱。如果质谱仪是集中在单一(原子)质量数上，则能测至毫微克级和微微克级。有关色谱和质谱联用作农药残留量分析的内容，Biros 有综述介绍^[13]。

虽然气相色谱现有的检测器可以广泛用于检测绝大多数类型的农药，但由于要求工作温度较高，某些在高温下性质不太稳定的农药就不大适用。高效液相色谱(HPLC)相比之下，就优越得多。由于操作温度较低，它特别适用于分析那些极性较强和热不稳定的农药，如

有机磷中的敌百虫、敌敌畏、乐果等杀虫剂,以及有机氮等农药。但是由于检测器种类缺乏,这一测定技术目前尚不能比较广泛地加以应用。目前拥有的检测器主要是紫外光谱检测器,不过它与质谱联用、与热能分析器配合测定农药残留量等技术现在也研究得较为成功^[14],同时紫外光谱检测器具有的高分辨效能,今后在农药代谢研究与多种农药残留检测技术的领域中将被高度重视。

在农药残留量测定技术中,薄层色谱也是一种重要手段。薄层色谱与纸上层析的原理基本相似,根据被分离的化合物在溶剂间的分配情况不同,或对于吸附剂的吸附情况不同而达到彼此分离的目的。由于薄层色谱分离的速度比纸上层析快,分离效果也好,对不同类型农药又可选用不同的吸附剂和展开剂,因而,目前几乎取代了纸上层析得到广泛的使用。薄层色谱所起的作用是达到混合物间各组分的分离,因而它多被用作残留农药测定前处理中的净化过程,或用来精制、浓集定量用的试样提取液。在农药的残留和代谢研究中也可作为鉴定衍生物的辅助手段。

固然也有应用测量斑点面积等方法,将薄层色谱用于提取液中残留农药的定量,这样的计算结果是较为粗放的。然而,近年来随着测量仪器的发展(如薄层光密度仪、薄层扫描仪),在薄层色谱上亦能检测到微克至毫微克级的残留农药。

但使用薄层色谱方法测定农药残留量过程中,检测灵敏度与选用的吸附剂种类和显色技术密切有关。

对有机氯农药来说,以选用氧化铝G作吸附剂效果为佳。如显色时喷2-苯氧乙醇-硝酸银溶液,隔75分钟后再照以紫外线,则对六六六、滴滴涕、七氯、艾氏剂、狄氏剂等最小检出量可达毫微克级。用硅胶G作吸附剂,显色时,喷溴-荧光黄-硝酸银,或邻联甲苯胺,以后再用紫外线照射最小检出量都只有微克级。

对有机磷农药来说,用氧化铝G与硅胶G作吸附剂,在显色时喷四溴酚酞-硝酸银-柠檬酸,或2,6-二溴-N-氯对苯醌亚胺、4-对硝基苄基吡啶,或溴-三氯化铁-苯并嘧啶,最小检出量一般只有微克级,仅四溴酚酞稍佳,可高一个数量级。但是如果用酶抑制法进行显色,最小检出量却可达10~0.1毫微克级。当然不同种类农药情况不一,例如对硫磷用酶抑制法最小检出量为10~0.05毫微克(随基质与酶源种类不同而异);甲基内吸磷为10~1毫微克,但敌百虫却是100~50毫微克。

对有机氮农药来说,吸附剂一般选用氧化铝和聚酰胺,分离效果比硅胶为好。采用荧光显色技术,最小检出量可接近毫微克级。比一般化学显色高5~10倍。此外,也可用薄层色谱-酶法。灵敏度随基质、酶源不同而异,但与吸附剂种类关系不大。曾有试验用氯(溴)化乙酰胆碱、乙酸酐酯、乙酸-5-溴羟基吲哚、乙酸羟基吲哚作基质,以人血浆、马血清、蜜蜂脑、猪肝、牛肝为酶源,试验了对西维因等26种氨基甲酸酯类农药的检测表明,最小检出量一般在100~1毫微克间;个别的特别高,例如用蜜蜂脑检测西维因可达微微克级;也有个别的特别低,例如用马血清作酶源检测西维因、兹克威等农药,最小检出量仅微克级^[15]。

在其他测定技术中,分光光度分析法有的目前仍继续采用,例如二乙基二硫代氨基甲酸银测定有机磷农药残留在AOAC方法中被作为法定方法。另外,用4-对硝基苄基吡啶也可检测果树、蔬菜中多种有机磷杀虫剂。

在吸收光谱技术中,除了红外、紫外以外,喇曼光谱也已试用于检测有机磷^[16]、有机氮^[17]等农药。

在电化学分析方法中,过去也曾用极谱法测定某些有机磷、有机氯、有机氮等农药的残留量,由于灵敏度一般不及气相色谱法,所以近年来较少发展。

原子吸收光谱法可检测含下述元素的农药的残留量如钠(代森钠、2,4-滴钠盐和五氯酚钠等)、铜(波尔多液、羟基喹啉铜)、锌(代森锌、磷化锌等)、汞(醋酸苯汞、氯化乙基汞等)、锰(代森锰)、铁(福美铁)、砷(甲基肿酸锌等),以及含镍、钡、锡等元素的农药。

核磁共振技术目前也有探索用于滴滴涕型及氨基甲酸酯类农药的检测^[18,19]。

另外,用中子活化法分析含汞、锌、铜、砷等农药及含溴的熏蒸剂的残留,具有方法简便、快速、精确等优点,检测有些农药的残留量测定界限可达10沙级。但此法受设备条件所限制,应用不广。

目前,农药残留测定技术尚可说是在发展阶段,今后仍将不断改进和发展。

参 考 文 献

- [1] Schechter, M. S., S. B. Soloway, R. A. Hayes and H. L. Haller 1945 *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17:704
- [2] Schechter, M. S. and I. Hornstein 1952 *Anal. Chem.* 24:544
- [3] Danish, A. A. and R. E. Lidov 1950 *Anal. Chem.* 22:702
- [4] O'Donnell A. E., M. M. Neal, F. T. Weiss, T. M. Bann, T. J. De Cine and S. C. Lau 1954 *J. Agr. Fd. Chem.* 2:573
- [5] Polen, P. B. and P. Silverman 1952 *Anal. Chem.* 24:733
- [6] Ordas, E. P., V. C. Smith and C. F. Meyer 1956 *J. Agr. Fd. Chem.* 4:444
- [7] Carter, R. H. and P. E. Hubanks 1946 *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 29:112
- [8] Gunther, F. A. and M. E. Miller 1950 *Advances in Chem. Ser., Agr. Control Chemicals No.1*:88
- [9] Widmark, G. 1971 *Pesticides Identification at the Residue level* 104:1
- [10] Pesticide Residues in Food Report of the 1975 Joint FAO/WHO Meeting
- [11] Fine, D. H., F. Rufe, D. Lieb and D. P. Rounbehler 1975 *Anal. Chem.* 47:1188
- [12] Moye, H. A. 1975 *J. Chromatog. Sci.* 13:285
- [13] Biros, F. I. 1971 *Residue Rev.* 40:1
- [14] Zweig, G. 1978 *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 61:229
- [15] Mendoza, C. E. 1972 *Residue Rev.* 43:105
- [16] Nicholas, M. L., D. L. Powell, T. R. Williams and S. R. Huff 1976 *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 59:1071
- [17] Nicholas, M. L., D. L. Powell, T. R. Williams, R. Q. Thompson and N. H. Oliver 1976 *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 59:1266
- [18] Keith, L. H., A. L. Alford and A. W. Garrison 1969 *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 52:1074
- [19] Keith, L. H. and A. L. Alford 1970 *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 53:157