

◆ 专论与综述 ◆

拟除虫菊酯农药手性分离的研究进展

李朝阳¹, 张智超², 张玲², 冷连²

(1. 河北科技大学理学院, 石家庄 050018; 2. 南开大学元素有机化学研究所, 天津 300071)

摘要: 拟除虫菊酯是一类具有光学活性的农业和卫生杀虫剂品种, 综述了近年来用液相色谱、气相色谱和电泳等色谱方法对拟除虫菊酯农药进行手性分离的研究进展, 并展望了该领域未来的发展趋势。引用文献 41 篇。

关键词: 拟除虫菊酯; 色谱; 手性分离

中图分类号: O 657.7; TQ 453.2⁺92 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2006)05-0001-05

Development of Chiral Separation of Pyrethroid Pesticides

LI Zhao-yang¹, ZHANG Zhi-chao², ZHANG Ling², LENG Lian²

(1. College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Institute of Elemental Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Pyrethroids are a group of chiral agricultural and hygiene insecticides. In this paper, a review of chiral separation of pyrethroids by chromatographic method in recent years, including HPLC, GC, CE, is given. The development of trend and future of chiral separation of pyrethroids is also described.

Key words: pyrethroid; chromatography; chiral separation

实物与镜像不能重叠的现象称为手性(chirality), 手性分子存在着一对互为镜像关系而又不能重合的对映体, 称之为对映异构体(enantiomer), 简称对映体。手性是自然界的本质属性之一, 它在宇宙间普遍存在, 是大分子和分子水平呈现多种现象的源泉, 控制着有机体的环境和生存。手性化合物其不同的对映体在活性、代谢过程及毒性等方面往往存在着显著的差异, 必须将其以不同的化合物来看待, 手性化合物的研究与开发是当前化学学科发展的一个热点^[1]。对手性农药而言, 其不同异构体之间的生物活性大多是不同的^[2], 农药活性往往也只存在于一个或少数几个异构体中。如2,4-滴丙酸(DCPP)、2甲4氯丙酸(MCPP)等芳氧基丙酸类除草剂, 其除草活性几乎全部集中在R-对映体上, S-对映体几乎没有除草活性。又如新型丙硫基不对称有机磷杀虫剂丙溴磷, 其旋光异构体在抑制乙酰胆碱酯酶(ACHE)活性、杀虫活性和对

温血动物毒性等方面有明显的立体选择性。目前使用的农药中, 具有手性的农药约占四分之一的比例, 绝大多数仍然以外消旋体生产和使用, 无活性异构体的使用必然带来环境的污染, 在日益倡导环境保护与可持续发展的今天, 光学纯高活性农药的开发和使用便显得极为迫切。

要研究手性化合物异构体与活性的关系, 测定有效体与无效体的比例, 以及在环境和生物转化过程中对有效体进行监控, 都要求对手性化合物进行分离分析, 这种分离测定一般是用色谱手段尤其是在色谱手性固定相(Chiral Stationary Phase, CSP)上的直接分离来实现的。在色谱的诸多分离模式中, 如气相色谱(GC)、液相色谱(HPLC)、电泳(CE)等都可以对手性化合物的异构体进行有效分离。

1 拟除虫菊酯与立体异构

拟除虫菊酯由于其高效、低毒和广谱, 广泛

收稿日期: 2006-01-11; 修回日期: 2006-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(29907002), 河北科技大学博士基金项目(QD 200515)

作者简介: 李朝阳(1973—), 男, 河北省正定县人, 博士, 主要从事应用化学和药物化学的研究。电话: 0311-88632212; E-mail: lzydaniel@eyou.com

被用作农业和卫生杀虫剂,是目前常规农药的主要品种。在部分高毒的有机磷农药(如甲胺磷等)逐步被禁用之后,可以预见拟除虫菊酯的使用将更为普遍。拟除虫菊酯主要有环丙烷羧酸系列(如丙烯菊酯、甲氰菊酯等)、卤代环丙烷羧酸系列(如氯氰菊酯、氟氯氰菊酯等)和非环丙烷羧酸系列(如氰戊菊酯等)等三个类别几十个品种,目前国内有扬农化工、红太阳等多家企业生产和销售,拟除虫菊酯具体的结构和分类情况已有比较详细的论述^[3]。

拟除虫菊酯结构相对复杂,大多有醇碳和三碳环等多个手性中心,存在多个旋光异构体,且各个异构体之间的活性差异往往很大,如甲氰菊酯有两个对映体,S体的杀虫活性是R体的50倍^[4],因此许多科研工作者一直致力于光学活性拟除虫菊酯的研究与开发^[5],目前已有部分光学纯的菊酯生产和使用,如S,S-氰戊菊酯等。随着立体化学的发展和不对称合成技术的提高,越来越多的单一光学纯异构体替代了传统的外消旋体,同时,立体化学的发展对拟除虫菊酯的手性分离也提出了更高要求。

2 拟除虫菊酯农药手性分离研究进展

由于拟除虫菊酯分子量较大,早期的分离多采用液相色谱,又以刷型的Pirkle型HPLC固定相最为常用,侯士聪曾对拟除虫菊酯的HPLC手性分离进行过评述^[6]。近年来,随着分离手段的提高,拟除虫菊酯的手性分离有了新的发展,HPLC的分离更加完善。同时,为适应环境保护的需要,手性农药对映体在环境中的选择性行为日益受到人们重视,国际上多个科研小组都介入到这一领域的研究中来^[7],高灵敏高选择性的气相色谱越来越多的应用于拟除虫菊酯的手性分离。另外,电泳由于其快捷、简便,也逐步应用于拟除虫菊酯的手性分离,这些分离方法的研究与开发使得菊酯化合物的手性分离更加丰富和完善。

2.1 拟除虫菊酯的手性HPLC分离

有多种HPLC CSP均可实现对拟除虫菊酯的手性分离,在这些固定相中,属于刷形给体-配体型的Pirkle型CSP研究的最多。该类固定相一般通过一定的间隔臂,连接一个单分子层的手性有机分子到硅胶载体上而得到,其手性识别源于固定相与手性分子间氢键作用、 $\pi-\pi$ 作用、偶极堆积等协同作用的不同。最早出现的Pirkle型CSP是Pirkle等人于1980年研制的3,5-二硝基苯甲酰基苯甘氨酸衍

生物,简称DNBPG(或Pirkle 1 A)。DNBPG一出现,便显示了强大的分离能力,分离了多种手性化合物。此后,在DNBPG基础上通过改造和引入各种官能团,相继出现了一系列的Pirkle型CSP,目前已有成熟商品,比较著名的有日本Sumika Chemical Analysis Service的Sumichiral OA系列(如OA-4700、4600、4000、2500等)以及美国Phenomenex公司的Chirex系列(如Chirex 3020、3019、3017等)^[8]等。

Chapman^[9]最早用DNBPG进行了菊酯化合物的手性分离,在该固定相上实现了甲氰菊酯和氰戊菊酯的对映体分离,此后苯醚菊酯、环戊丙烯菊酯和苄呋菊酯等也被成功分离^[10]。Lisseter等人^[11]采用DNBPG柱对15种菊酯进行了分离,它们几乎全部被拆分,胺菊酯和右旋丙烯菊酯成功分为两个峰,氟氰戊菊酯和氟苯醚菊酯的4个异构体被分开,含有8个异构体的氯氰菊酯和氟氯氰菊酯也可以基本分成8个峰。日本的Ôi小组在Pirkle型CSP的研制和手性分离方面做了大量工作,合成和制备了一系列CSP,并对手性分离的机理进行了研究^[12-14]。在他们的分离实验中,甲氰菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯等多种菊酯均被成功拆分,且峰形对称,分离效果很好。在OA-4600柱上丙烯菊酯的8个异构体均被分开,氯氰菊酯则被分成7个峰,且基本上达到基线分离。最近,Liu等人^[15]报道了在OA-2500I型CSP上,顺式苯醚菊酯和顺式氯菊酯的两个异构体被成功拆分,且均达到了基线分离,出峰时间在30 min之内。其他采用Pirkle型CSP进行分离的例子可参见文献^[16-19]。

一般情况下,单纯使用一根手性柱很难将氯氰菊酯的8个异构体彻底分开,但采用两根柱子串联的办法便可实现各异构体的基线分离,如Ôi等人将OA-4600和OA-4700串联,成功实现了氯氰菊酯8个异构体的基线分离^[13]。Liu等人也采用类似方法^[20],用两根串联的Chirex 00G-3019-OD完美地将氯氰菊酯和氟氯氰菊酯的8个异构体分开,见图1。

在手性分离的基础上,部分作者还进行了拟除虫菊酯各异构体活性差异以及环境中的选择性行为研究。如Bradbury^[21]等人研究了氰戊菊酯各异构体的杀虫活性,结果表明S,S体活性最高。Liu等人则系统研究了氯氰菊酯和氟氯氰菊酯各异构体的杀虫活性差异^[20],Maguire^[22]用DNBPG柱进行

了溴氰菊酯的手性分离, 并系统研究了其光化学降解过程中的对映体选择性, 类似的还有 Lee^[23] 等人在氰戊菊酯成功分离的基础上研究了氰戊菊酯在土壤中的选择性降解行为。

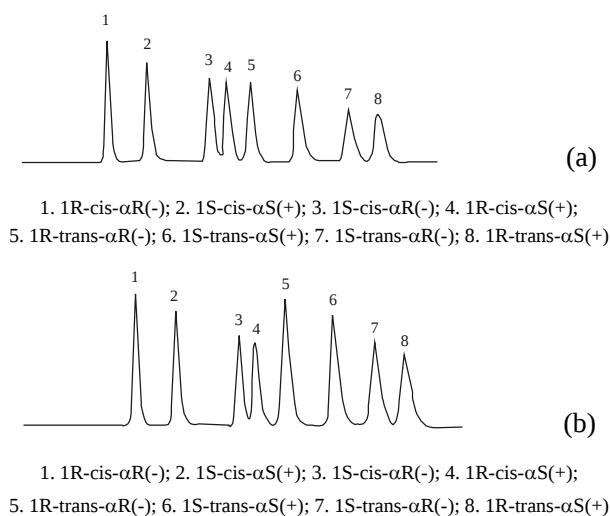


图1 两根 OA 柱联用时氯氰菊酯 (a) 和 氟氯氰菊酯 (b) 的 HPLC 手性分离^[20]

除了 Pirkle 型 CSP, 另一类多糖类 HPLC 固定相在菊酯化合物的手性分离上也显示了较佳的分离能力。此类 CSP 是在纤维素和直链淀粉等多糖衍生物基础上制备的, 手性识别源于多糖分子螺旋型沟槽、衍生化官能团的 $\pi-\pi$ 作用等立体作用的总和。此类固定相尤以纤维素类更为普遍, 日本的 Daicel 公司在纤维素类 CSP 上有 Chiralcel OD、OA、OF 等系列产品, 近年来关于多聚纤维素类 CSP 分离菊酯化合物也有较多报道。

Edwards^[24] 曾对氯氰菊酯和氯菊酯在 Chiralcel OD 手性柱 (纤维素三(3,5-二甲苯基)氨基甲酸酯) 上的分离进行了系统研究, 直接进行手性分离效果一般, 氯菊酯可分出 3 个峰, 氯氰菊酯则可给出 6 个峰。进一步采用非手性和手性 HPLC 相结合的办法, 即先在非手性柱上分离并收集制备各对映体对, 经浓缩后分别进行手性分离, 从而实现了氯氰菊酯 8 个异构体的有效分离。由于拟除虫菊酯结构复杂, 各异构体同时分离难度较大, 且分离时间较长, 尤其检测环境和生物等样品时, 杂质的干扰易造成定量分析不准确, 而按照 Edwards 的方法分步测定, 虽然步骤多了一步, 却可以减少定量误差。此外 Yang 等人^[25] 采用 Chiralcel OD 和 OJ 手性柱也实现了氟胺氰菊酯的分离, 但氯菊酯只得到了 3 个峰。

国内周志强课题组用自制的 CDMPC (纤维素-三(3,5-二甲苯基氨基甲酸酯)) CSP 成功实现了多种菊酯化合物的手性分离^[26-28], 其中氯氰菊酯可分成 7 个峰, 而分别含有 4 个和 2 个高效体的 β -氯氰菊酯和 α -氯氰菊酯均可以实现基线分离。李朝阳等人在 Chiralcel OD 手性柱上对甲氰菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯和氟氯氰菊酯的手性分离进行了详细研究^[29-30], 其中甲氰菊酯的两个对映体可实现基线分离, 其 S 体先于 R 体流出, 氰戊菊酯的 4 个异构体可基本分离, 但分离时间过长, 采用类似 Edwards 将非手性和手性 HPLC 相结合的方法可实现 4 个异构体的有效分离。氟氯氰菊酯可分出 7 个峰, 而含有 4 个高效体的高效氯氰菊酯和高效氟氯氰菊酯均可实现基线分离。

除了 Pirkle 型和多聚纤维素型 CSP, 还有用 β -环糊精、Chirasil-Dex 和高聚物等手性柱对菊酯对映体进行 HPLC 分离的报道^[31-32]。但其他类型 CSP 分离能力相对有限, 研究的也较少, 可作为前两类 CSP 的补充, 使得拟除虫菊酯的手性分离更加完善。

2.2 拟除虫菊酯的手性 GC 分离

由于结构复杂以及分子量较大, GC 实现拟除虫菊酯化合物的手性分离相对较困难, 部分报道采用了先将菊酯水解, 然后对酸部分进行衍生化, 再进行手性分离的间接方法, 但步骤繁琐容易引进杂质, 人们更着重于 GC 直接进行手性分离的研究。早在 1994 年, Hardt 等人曾报道过在 50% 的 6- $T-2,3-Me-\beta-CD$ 手性柱上丙烯菊酯的 8 个异构体分成了 6 个峰^[33], 出峰时间在 70 min 左右, 而含两个高活性异构体的生物丙烯菊酯则成功实现了分离。Kutter 等人^[31]则用全甲基 $\beta-CD$ 手性柱研究了顺反丙烯菊酯和氯氰菊酯的 GC 手性分离。

近年来, 随着环保意识的增强, 关于手性农药对映体选择性行为的研究日益受到人们的重视^[7], 由于环境和生物样品的复杂性, 对污染物的手性分离提出了更高要求, 不仅仅只是简单的分开, 还要求精确定量, 灵敏度高, 因为这些污染物的含量大多很低, 有的达到 10^{-6} 级甚至更低, 显然采用高灵敏和高选择性的 GC 更适合进行相关手性测定工作。例如在 Liu Wei-ping 等人的研究中^[34-36], 经过多种 CSP 的筛选和比较, 环糊精类型的 BGB-172 (20% 的 4-丁基- $\beta-CD$) 手性 GC 色谱柱显示了对拟除虫菊酯化合物良好的手性识别能力, 在 225 温度下, 顺式苯醚菊酯和顺式氯菊酯的 2 个对映体均得

到很好分离,但反式氯菊酯则未被分离开。与之类似,氯氰菊酯(含8个异构体)在该柱上分成了6个峰,经鉴定4个顺式异构体成功分离,而反式体则没有分开,这一结果与氯菊酯是一致的,说明该柱对菊酯的顺式体有较好的识别作用。用GC进行手性分离的不足是分离时间均较长,例如氯菊酯在50 min左右,而氯氰菊酯的分离则长达150 min。在手性分离的基础上,Liu等人系统研究了几种菊酯的异构体的活性和选择性降解行为的差异,ECD检测基本没有杂质干扰,显示了GC的高灵敏和高选择性,图2给出了标准品和实际土壤样品的分离色谱图^[36]。此外,国内于永庆也报道了在 β -DEX GC手性色谱柱上,氯氰菊酯被分成了7个峰^[37],质谱分析表明各异构体具有基本一致的质谱图。

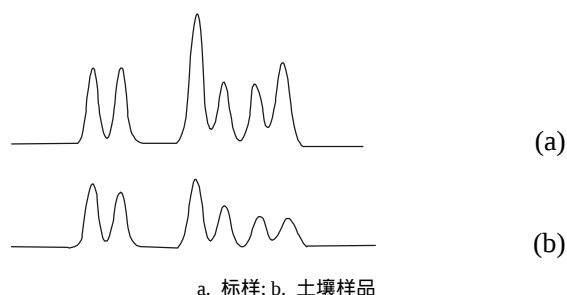


图2 BGB-172 GC色谱柱对氯氰菊酯的分离^[36]

2.3 拟除虫菊酯的手性CE分离

除了HPLC和GC,也有用CE对菊酯进行手性分离的报道,虽然研究相对较少,但显示了快速、简便的优势。Sevcik^[38]采用胶束电泳分离了3种菊酯,在pH为2.5、150 mmol/L SDS和150 mg/mL γ -CD条件下,甲氰菊酯的2个对映体成功分离,分离度(R_s)高达10,氯氰菊酯被分成了7个峰,氯菊酯的分离效果一般,只有一个异构体被彻底分离。Shea^[39]等人也利用胶束电泳,用DM- β -CD做手性添加剂,实现了生物丙烯菊酯和甲氰菊酯两个对映体的手性分离,苯醚菊酯的顺反异构体也实现了分离,而且峰形尖锐对称,在此基础上用CE测定水中几种农药的提取,效果较好。其他的例子参见文献^[40-41]。

3 拟除虫菊酯农药手性分离的前景与展望

在拟除虫菊酯化合物的手性分离中,HPLC无疑研究的相对较多,且主要集中于Pirkle型和纤维素类CSP,新型的大环抗生素、分子印迹等对菊酯化合物的分离仍有待研究。HPLC灵敏度相对较低,

选择性也较差,在进行实际样品中对映体的检测时要求配合有较佳的前处理工作,对此选择性较好的HPLC-MS联用可能是更佳的测试手段。与之相应,GC因其高灵敏和高选择性,在样品分析中显示了极佳的前景,但现有的报道只局限于 β -环糊精CSP的分离,而且分离能力有限,分析时间也过长,因此研究和开发新型GC CSP并应用于拟除虫菊酯化合物的手性分离便显得十分迫切。CE也显示了对此类化合物较好的分离能力,但仍有待进行大量系统的研究工作。

光学活性农药的研究与开发是当前农药领域的热点,随着立体化学的发展,定向合成、手性拆分及酶催化技术的不断完善,会有越来越多的光学活性菊酯农药进入市场,继续研究和探索更为有效的拟除虫菊酯化合物手性分离也有着良好的应用前景和实用价值,相信随着分离手段的提高,此领域的研究会不断达到新的高度。

参考文献

- [1] 黄量,戴立信. 手性药物的化学与生物学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 徐逸桐. 光学活性农药开发的现状与展望 (上) [J]. 农药译丛, 1998, 20 (1): 6-16.
- [3] 冯坚. 具有光学活性的拟除虫菊酯杀虫剂开发概况 [J]. 农药, 2000, 39 (2): 1-6.
- [4] Koichi A, Isamu N, Yukio S, *et al.* α -Cyano-3-phenoxybenzyl, 2,2,3,3-Tetramethyl Cyclopropanecarboxylate Insecticides and Acaricides: JP, 7913056 [P]. 1979.
- [5] 王鸣华, 蒋木庚, 杨春龙. 光活性拟除虫菊酯的研究与开发 [J]. 化学世界, 2001, 12: 666-668.
- [6] 侯士聪, 王敏, 周志强. 拟除虫菊酯在高压液相色谱手性固定相撒谎能够的分离研究进展 [J]. 农药, 2001, 40 (12): 7-11.
- [7] Lewis D L, Garrison A W, Wommack K E, *et al.* Influence of Environmental Changes on Degradation of Chiral Pesticides in Soils [J]. Nature, 1999, 401(28): 898-901.
- [8] Product Review—Chiral Stationary Phases for HPLC [J]. Anal. Chem., 2001, 73 (19): 557A-561A.
- [9] Chapman R A. Chiral-phase High-performance Liquid Chromatographic Separation of Enantiomers of Pyrethroid Insecticide Esters Derived from α -Cyano-3-phenoxybenzyl Alcohol [J]. J. Chromatography, 1983, 258: 175-182.
- [10] Doi T, Sakaue S, Horiba M. Analysis of d-Phenothrin and Its Optical Isomers in Technical Preparations and Formulations [J]. J. Assoc. Anal.

- Chem., 1985, 68 (5): 911 – 916.
- [11] Lisseter S G, Hambling S G. Chiral High-performance Liquid Chromatography of Synthetic Pyrethroid Insecticides[J]. J. Chromatography, 1991, 539: 207 – 210.
- [12] Ôi N, Kitahara H, Kira R. Elution Orders in the Separation of Enantiomers by High-performance Liquid Chromatography with Some Chiral Stationary Phases [J]. J. Chromatography, 1990, 535: 213 – 227.
- [13] Ôi N, Kitahara H, Kira R. Enantiomer Separation of Pyrethroid Insecticides by High-performance Liquid Chromatography with Chiral Stationary Phases [J]. J. Chromatography, 1990, 515: 441 – 450.
- [14] Ôi N, Kitahara H, Aoki F. Direct Enantiomer Separations by High-performance Liquid Chromatography with Chiral Urea Derivatives as Stationary Phases [J]. J. Chromatography A, 1995, 694: 129 – 134.
- [15] Liu W P, Gan J Y, Schlenk D, *et al.* Enantioselectivity in Environmental Safety of Current Chiral Insecticides [J]. PNAS, 2004, 102 (3): 701 – 706.
- [16] 李海燕, 梁鑫淼, 曾理, 等. 流动相对百树菊酯高效液相色谱手性分离的影响 [J]. 色谱, 1999, 17 (2): 102 – 106.
- [17] 高如瑜, 祝凌燕, 陈志远. 手性菊酯类农药甲氰菊酯和氟胺氰菊酯光学异构体在 HPLC 上的分离 [J]. 农药, 1998, 37 (9): 22 – 24.
- [18] 向瑞礼, 祝晓红, 杨慎英. 利用高效液相色谱分离丙炔菊酯对映体的研究 [J]. 四川大学学报, 2000, 37 (3): 467 – 469.
- [19] Papadopoulou-Mourkidou E. Direct Analysis of Fenvalerate Isomers by Liquid Chromatography. Application to Formulation and Residue Analysis of Fenvalerate [J]. Chromatographia, 1985, 20 (2): 376 – 378.
- [20] Liu W P, Gan J Y, Qin S J. Separation and Aquatic Toxicity of Enantiomers of Synthetic Pyrethroid Insecticides [J]. Chirality, 2005, 17 (S1): S127 – 133.
- [21] Bradbury S P, Symonik D M, Coats J R, *et al.* Toxicity of Fenvalerate and Its Constituent Isomers to the Fathead Minnow, *Pimephales Promelas*, and Bluegill, *Lepomis Macrochirus* [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1987, 38 (3): 727 – 735.
- [22] Maguire R J. Chemical and Photochemical Isomerization of Deltamethrin [J]. J. Agri. Food Chem., 1990, 38 (7): 1613 – 1617.
- [23] Lee P W, Powell W R, Stearns S M, *et al.* Comparative Aerobic Soil Metabolism of Fenvalerate Isomers [J]. J. Agric. Food Chem., 1987, 35 (3), 384 – 387.
- [24] Edwards D P, Ford M G. Separation and Analysis of the Diastereomers and Enantiomers of Cypermethrin and Related Compounds [J]. J. Chromatography A, 1997, 777: 363 – 369.
- [25] Yang G S, Vazquez P P, Frenich A G, *et al.* Separation and Simultaneous Determination of Enantiomers of Tau-fluvalinate and Permethrin in Drinking Water [J]. Chromatographia, 2004, 60 (9 – 10): 523 – 526.
- [26] Wang P, Zhou Z Q, Jiang S R, *et al.* Chiral Resolution of Cypermethrin on Cellulose-tris (3,5-Dimethylphenyl-carbamate) Chiral Stationary Phase [J]. Chromatographia, 2004, 59 (9 – 10): 625 – 629.
- [27] 王鹏, 江树人, 周志强. 反式氯氰菊酯对映异构体的分离 [J]. 应用化学, 2004, 21 (1): 96 – 97.
- [28] 周志强, 刘晶, 王敏, 等. 生物丙烯菊酯在手性柱上的拆分 [J]. 分析化学, 2002, 30 (4): 504.
- [29] Li Z Y, Zhang Z C, Zhou Q L, *et al.* Stereo and Enantioselective Determination Pesticides in Soil Using Achiral and Chiral HPLC in Combination with MSPD [J]. J. AOAC Int., 2003, 86 (3): 521 – 528.
- [30] 李朝阳. 土壤中手性农药对映体选择性环境行为的研究 [D]. 天津: 南开大学, 2003.
- [31] Kutter J P, Class T J. Diastereoselective and Enantioselective Chromatography of the Pyrethroid Insecticides Allethrin and Cypermethrin [J]. Chromatographia, 1992, 33 (3 – 4): 103 – 112.
- [32] Schurig V, Negura, Mayer S. Enantiomer Separation on a Chirasil-Dex-polymer-coated Stationary Phase by Conventional and Micro-packed High-performance Liquid Chromatography [J]. J. Chromatography A, 1996, 755: 299 – 307.
- [33] Hardt I H, Wolf C, Gehrcke B, *et al.* Gas Chromatographic Enantiomer Separation of Agrochemicals and Polychlorinated Biphenyls Using Modified Cyclodextrins [J]. J. High Resolution Chromatography, 1994, 17 (12): 859 – 864.
- [34] Liu W P, Gan J J. Separation and Analysis of Diastereomers and Enantiomers of Cypermethrin and Cyfluthrin by Gas Chromatography [J]. J. Agri. Food Chem., 2004, 52 (4): 775 – 761.
- [35] Liu W P, Gan J J. Determination of Enantiomers of Synthetic Pyrethroids in Water by Solid Phase Microextraction-enantioselective Gas Chromatography [J]. J. Agric. Food Chem., 2004, 52 (4): 736 – 741.
- [36] Liu W P, Gan J J, Lee S, *et al.* Isomer Selectivity in Aquatic Toxicity and Biodegradation of Cypermethrin [J]. J. Agric. Food Chem., 2004, 52 (20): 6233 – 6238.
- [37] 于永庆. 用 GC – MS 分离鉴定氯氰菊酯光学异构体 [J]. 质谱学报, 2000, 21 (3 – 4): A11 – A12.
- [38] Sevcik J, Lemr K, Stransky Z, *et al.* Possible Uses of Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography and High-performance Liquid Chromatography for the Chiral Discrimination of Some Pyrethroids [J]. Chirality, 1997, 9 (2): 162 – 166.
- [39] Shea D, Penmetsa K V, Leidy R B. Enantiomeric and Isomeric Separation of Pesticides by Cyclodextrin-modified Micellar Electrokinetic Chromatography [J]. J. AOAC Int., 1999, 82 (6): 1550 – 1561.
- [40] Ivanyi R, Jicsinszky L, Juvancz Z, *et al.* Chiral Separation of Pyrethroid Acids with Single Isomer Permethyl β -CD Selector [J]. Electrophoresis, 2001, 22 (15): 3232 – 3236.
- [41] Kim B, Lee S U, Kim K T, *et al.* Enantiomeric Discrimination of Pyrethroid Acid Esters on Polysaccharide Derived Chiral Stationary Phases [J]. Chirality, 2003, 15 (3): 276 – 283.