

农产品农药残留检测技术的研究进展

汪新^{1, 2}

(1. 新泰市检验检测中心, 山东新泰 271200;

2. 新泰市农产品检验检测所, 山东新泰 271200)

摘要: 农药残留是影响我国农产品对外出口的重要因素之一。农产品农药残留检测技术在科学技术迅速发展的背景下, 应用越来越成熟。本文主要对农产品农药残留检测技术研究进展进行分析, 结果表明我国近年来的农产品农药残留检测技术正朝着高效、快速、便捷、准确的方向发展, 本技术的不断成熟可以保障消费者的合法权益, 为我国农产品对外出口创造了良好的条件。

关键词: 农产品; 农药残留; 检测技术; 研究进展

农产品种植中普遍存在的问题之一就是农药的大量使用, 农药使用不合理导致农产品农药大量残留, 严重降低农产品质量, 给消费者带来巨大的食品安全隐患。农产品农药残留检测技术的研究尤为重要, 可以解决我国农产品农药残留过多制约对外出口等问题, 因此需要科研人员加强对农产品农药残留检测技术的深入研究, 借助先进的检测技术控制农产品农药残留量。

1 样品前处理技术分析

1.1 固相萃取技术

20世纪70年代开始出现了固相萃取技术, 其应用原理是借助固体吸附剂吸附液体样品中目标化合物, 可以将干扰化合物与样品基体分离开来, 之后再借助洗脱液洗脱等方式实现目标化合物分离和富集的目的。固相萃取技术中对待测样品进行测定, 在选择萃取柱和洗脱液时, 需要考虑待测农药性质、样品种类等, 以确保所选择萃取柱和洗脱液的合理性, 实现一步完成萃取、富集和净化的目的。固相萃取技术操作较为简单, 使用溶剂较少, 有较好的重现性和较高的回收率, 并能避免其他杂质的加入, 因此国内外的农产品农药残留检测前处理中应用较为广泛。

1.2 微波辅助萃取技术

该技术要微波加热样品, 借助极性分子将微波能量迅速吸收。在一些极性溶剂上可以采用微波辅助萃取技术来加热, 起到样品目标化合物萃取并分离杂质的目的。

1.3 加速溶剂萃取技术

提升温度和压力可以提高物质溶解度和溶质扩

散效率, 从而进一步加快萃取效率。加速溶剂萃取技术所使用溶剂较少、萃取效率较高, 因此在农产品农药残留检测样品前处理中被广泛应用。该技术可以同时使用四种溶剂对残留农药进行提取, 回收率较高, 在农药残留样品前处理中应用效果较好。此外, 加速溶剂萃取技术还被广泛应用在农业环境、化工、药物等领域^[1]。

1.4 免疫亲和色谱技术

IAC是免疫亲和色谱技术的简称, 该技术是将色谱分析方法与免疫反应相结合的检测方法。在免疫反应原理下借助色谱差速迁移理论分离净化样品。农产品农药残留检测中需要在适当的担体上固定好抗体, 样品中待测组分可以与吸附剂上的抗体发生反应, 在抗原-抗体结合反应下可以将待测组分保留在柱上, 之后用适当溶剂洗脱下来即可, 这样可以起到净化、富集的目的。免疫亲和色谱技术的优势在于有较好的选择性, 尤其是在农产品农药残留检测样品前处理中被广泛应用。

1.5 固相基质分散萃取技术

将涂有C18的不同种类聚合物担体固相萃取物与试样直接研磨, 混匀下制成半固体状的混合物, 以此作为填料装柱, 随后采用相应的溶剂进行淋洗处理, 其目的是洗脱下各种待测物。固相基质分散萃取技术中省去了中间样品匀化、组织细胞裂解、提取及净化等流程, 因此在操作上更为简单, 可有效避免上述流程导致农药过度损失的问题。因此固相基质分散萃取技术在提取净化农产品农药残留上具有明显优势。

1.6 超临界流体萃取技术

超临界流体具有较大的密度且粘度较低, 扩散系数相对较大, 液体溶解力和气体渗透性相对较大, 因此该技术可以溶解样品中待测物质并将其从基体中分离出来。超临界流体萃取技术可以将萃取和分离两

作者简介: 汪新, 硕士, 中级农艺师, 研究方向: 农产品农药残留检测。

个过程同时完成,因此操作较为简单,且检测效率更为高效。超临界流体萃取技术自1990年起就已经被应用到色谱样品前处理中,目前该技术在农产品样品农药残留量分析中被广泛应用。其中液态二氧化碳、二氧化氮以及一氧化氮等是最常用的超临界流体,在弱极性或者非极性农药残留提取中将少量极性溶剂添加到二氧化碳中可以将超临界流体对极性农药萃取效率明显提升。但是该技术在农药残留分析中仍然处于研究的初期阶段。

2 农药残留检测技术分析

2.1 气相色谱技术

GC是气相色谱技术的简称,可挥发物质和气体是该技术主要的分析对象。气象色谱技术具有较高的选择性,效能和分析速度均较快。气相色谱技术在科学技术不断发展的过程中,已经由原来填充柱为主的气相色谱转变为毛细管柱为主的气相色谱。气相色谱法在检测稳定性差、沸点高的农药时,应用效果不明显,该类农药检测时不能使用气相色谱分析法对其进行分离检测。降低农药的热稳定性和沸点是衍生化的主要目的,衍生化增加了气相色谱检测技术的处理难度,添加了样品前处理环节,也限制了气相色谱检测技术的应用范围。在灵敏度、分辨能力、分析速度、色谱柱相对惰性方面,毛细管柱都明显优于填充柱,毛细管柱可以将固定液选择、色谱柱装填等麻烦省去,能确保较好的农药分离效果。

2.2 二维气相色谱技术

二维气相色谱技术中需要用到两根不一样的色谱柱,两根色谱柱的固定相或选择性是不一样的,第一根色谱柱上的待混合物预分离后,需要将分离后的组分向第二根色谱柱转移,进行深度分离。目前二维气相色谱柱在石油化工行业中被广泛应用,但是国内农产品农药残留检测中还未普及^[2]。

2.3 超临界流体色谱技术

在对热不稳定性农药进行分析时可以采用超临界流体色谱技术,该技术同时具备气相色谱GC的分析优势,液相色谱LC和GC检测器均可以使用。超临界流体色谱与硫化学发光检测器SCLD结合在一起可以将检测重复性和稳定性进一步提升。由于超临界流体色谱技术具有多种优点,因此该技术在农产品农药残留检测中被广泛应用,呈现出不错的发展前景。

2.4 液相色谱技术

在高沸点或者不稳定农药分离检测中可以使用

液相色谱技术,液相色谱技术可以弥补GC检测技术中存在的不足,是定量和定性检测农产品农药残留的有效手段。液相色谱技术在对农产品农药残留检测时,可以使用C8和C18作为填料。该检测技术与GC检测技术相比较,操作更为简单灵敏,在农药残留检测中应用液相色谱技术可以更好分离出残留农药。

2.5 质谱技术

2.5.1 液相色谱-质谱联用技术

液相色谱-质谱联用技术在检测热不稳定性、高热性、难挥发大分子有机物化合物中具有明显优势,该检测方法受沸点影响较小,可有效分离、分析热稳定性较差的农药。液相色谱-质谱联用技术对于检测仪器有着较高的要求,该技术可靠性和检测准确性较高,可以在农产品农药残留检测中应用。

2.5.2 气相色谱-质谱联用技术

气相色谱-质谱联用技术在科学技术不断发展的背景下,逐渐向着自动化和小型化方向发展,气相色谱-质谱联用技术具有较高的灵敏度和稳定性,是农产品农药残留检测中常用技术。目前气相色谱-质谱联用技术在农药残留分析中最常使用,如GB/T19649和GB/T19648多农药残留分析方法。该检测技术中常见离子源包括FAB源(快原子轰击型离子源)、CI源(化学电离源)、EI源(电子轰击型离子源)、DCI源(解析化学电离源)、API源(大气压电离源)等。其中农产品农药残留检测中使用最广泛的离子源为EI源^[3]。

2.5.3 双极、多级质谱联用技术

双极、多级质谱联用技术可以将外界干扰因素减少,能保证仪器的灵敏度,在检测分析微量、高通量样品中具有明显优势。但是目前我国的双极或多级质谱联用技术还处于不断发展的阶段,与之相关的检测技术还需进一步研究。

2.6 生物传感器技术

BS是生物传感器的简称,它借助生物活性物质作为传感器识别元件,生物活性物质可以与样品中待测物质产生特异性反应。在换能器的作用下可以将特异性反应转换成某种可以输出的检测信号,如频率、电压等。工作人员对信号进行分析,已定性、定量检测待测物。目前农产品农药残留检测中常使用的生物传感器有EBS(酶生物传感器)、MBS(免疫传感器)。农产品农药残留借助生物传感器来检测具有明显的优势,可以确保检测结果的准确性和检测效率^[4]。

2.7 酶免疫技术

酶免疫技术是建立在抗原和抗体特异性结合反应基础之上的一种分析方法。大分子量的农药进入体内后会产生抗体,与农药抗原特异性结合,农药小分子以独特方式被制备成人工抗原,促使动物产生免疫反应,这样可以产生与农药特异性结合的抗体。标记抗体或者半抗原后在理化作用下可以定性、定量检测特定农药残留物。酶免疫技术特异性、灵敏性均较强,且安全可靠成本低,因此在农产品农药残留检测中被广泛应用。

2.8 生物检测技术

生物检测技术是农产品农药残留检测技术之一,特定条件下农产品农药残留检测中可以直接利用生物体对农药的特异性来进行。比如可以利用稻瘟病菌生长受抑制程度对杀菌剂残留情况进行检测,用发光细菌为原材料,借助体内荧光素产生的荧光受到农药影响而逐渐减弱的程度来检测农药残留情况。生物检测技术检测农产品农药残留量操作简单,且检测前不需要经过特殊处理。但是此种检测方法对供试生物有较高要求,呈现出来的测定结果难以对农药品种正确确认,假阳性或者假阴性情况多见^[5]。

3 农药残留检测确认技术分析

3.1 条件改变法

条件改变法作为农产品农药残留检测确认技术之一,主要包括以下几种。(1)柱确认法,因为不同农药在不同极性、不同固定相的色谱柱上保留特性是不一样的,在分析疑似农药样品时可以采用不同色谱柱,来对阳性结果进行确认;(2)仪器条件改变法,将仪器操作条件,如GC、LC等进行改变可促使疑似农药检出保留时间发生变化,变化后的农药保留时间可与标样进行比较,之后定性。

3.2 添加法

农产品农药残留检测阳性结果确证中添加法作为一种常见方法,有同类型。(1)质添加法,该方法需要将相应样品基质添加到标样中,也可以直接使用样品基质对标样进行稀释定容。这样可以将样品基质效应对部分农药保留时间等定性指标带来的影响排除,降低检测误判概率;(2)标样添加法,将等量疑似检出农药添加到样品中,比较样品中目标物定性指标,如出峰时间、峰面积、峰高等,如果出峰时间一样,并且峰面积、峰高存在成比例增加的情况,则判定结果为阳性^[6]。

3.3 质谱确证法

MS-MS串联质谱和EI源单极质谱检测可以为定量和定性提供有效的依据。阳性结果确证中如果采用质谱可以将质谱图谱和保留时间同时保留,再对分子结构信息定性进行分析。目前农产品农药残留阳性结果确证中最佳方式就是质谱法。但是该方法在应用中需要避免其他因素的干扰,需要采用近似浓度标样的质谱图或者质谱库标准谱图,这样可尽可能减少其他因素对阳性结果确证的影响,确保检测结果的准确性。

3.4 衍生化法

衍生化反应是某些农药所特有的,衍生化后再检测农产品农药残留情况可以进一步确保检测准确性。阳性结果确证中可以采用升华特定反应法和生物检测方法,阳性结果确证中需要检测人员考虑到仪器设备和农药特性等实际条件,选择一种或者一种以上的残留定量分析法对阳性结果进行确证,确保检测结果的准确性^[7-8]。

4 结语

农产品农药残留检测技术是科学技术快速发展的产物,该技术可以有效解决我国农产品对外出口存在的限制,能保障人民群众的食品安全。农产品农药残留检测技术的分析研究可为农产品农药残留检测领域的现代新技术应用提供参考。

参考文献

- [1] 李鹏举.农产品农药残留检测技术的研究进展[J].农民致富之友,2020(1):211.
- [2] 周明星,相文清.农产品农药残留检测技术的研究进展[J].农民致富之友,2019(26):130.
- [3] 苏红.农产品中农药残留检测的样品前处理技术研究进展[J].现代农业科技,2015(7):137-138.
- [4] 于辉.农产品中农药残留检测前处理技术研究进展[J].淮阴工学院学报,2020,29(3):66-70.
- [5] 王珏.关于农产品中农药残留检测的研究进展探讨[J].种子科技,2020,38(6):83+85.
- [6] 陈周秀,罗影,罗杨丽.农产品中农药残留检测技术研究进展[J].农产品加工(上半月),2020(3):70-73.
- [7] 倪佳.农产品中农药残留检测技术研究进展及发展趋势[J].农业与技术,2020,40(2):49-50.
- [8] 咎荣政.农产品农药残留现状及检测技术的研究进展[J].中国食品,2018(22):101.