

浅析食品中农药残留前处理及检测技术研究进展

郭子微

邯郸市食品药品检验中心 河北 邯郸 056004

摘要：食品中农药残留问题备受关注，前处理与检测技术是关键。近年来，固相萃取、固相微萃取、超临界流体萃取等前处理技术不断优化，提高农药残留的提取效率与净化效果。同时色谱、质谱及生物检测等技术在农药残留检测中展现出高精度与高灵敏度，为食品安全监管提供有力支持。这些技术的快速发展，不仅推动农药残留检测技术的进步，也为保障食品质量和公众健康做出重要贡献。

关键词：食品；农药残留；样品；前处理

1 食品中农药残留的主要来源

食品中农药残留的主要来源包括几个方面：（1）农药的直接施用：在农作物生长过程中，为了防治病虫害，农民会定期或不定期地喷洒农药。这些农药会直接沉积在农作物表面或渗入内部，部分内吸性药剂还会传导到植株各部位。虽然这些农药在使用过程中会逐渐降解，但仍会有一部分残留在农产品中。（2）农作物从污染的环境中吸收农药：农药在喷施过程中，大部分会流落到土壤中。这些药剂中的一部分会在土壤中积累，并可能被农作物根系吸收，进而输送到作物地上部位，某些具有挥发性的农药还会从土壤中挥发到空气中，被农作物吸收。农田灌溉和喷药过程中使用的水如果被农药污染，也会使农药进入农作物体内^[1]。（3）空气飘移：农田周围施药后，农药会从着药表面挥发进入大气，并吸附在飘浮的尘埃上。这些尘埃或雾滴、粉粒等在一定距离外会直接沉降或随雨水淋降在作物上，从而造成农药残留。（4）食物链的生物富集作用：某些比较稳定的农药、与特殊组织器官有高度亲和力的农药、或可长期贮存于脂肪组织的农药（如有机氯、有机汞、有机锡等），通过食物链的作用可逐级浓缩，称之为生物富集作用。

2 农药残留对人体健康和环境的危害

对人体健康而言，长期摄入含有农药残留的食品可能导致多种健康问题。农药中的化学物质可能干扰人体内分泌系统，影响激素平衡，进而引发一系列疾病，如生殖障碍、免疫功能下降及某些类型的癌症。儿童和孕妇尤为敏感，他们面临更高的健康风险，因为农药残留可能影响儿童的神经发育，增加出生缺陷和儿童期癌症的风险，而孕妇则可能经历孕期并发症，如早产和低出生体重等问题。环境方面，农药残留会通过径流和渗透进入水体，污染河流、湖泊和地下水，对水生生态系统

造成破坏。农药能杀死或抑制水生生物的生长，破坏食物链，影响生物多样性，农药在土壤中的积累会改变土壤微生物群落结构，减少土壤肥力，影响农作物生长。空气中的农药残留随风飘散，污染大气，可能对非目标植物和动物造成伤害，甚至通过食物链和呼吸作用影响到人类。

3 食品中农药残留前处理技术

3.1 固相萃取技术

固相萃取技术（Solid-Phase Extraction，简称SPE）是一种高效的样品预处理技术，它结合了液固萃取和柱液相色谱技术的优点，主要用于样品的分离、纯化和浓缩。SPE技术基于液-固相色谱分离原理，即利用固体吸附剂对样品中不同组分的选择性吸附和洗脱作用，实现对样品的富集、分离和净化。SPE的操作步骤通常包括活化、上样、淋洗和洗脱四个步骤。活化步骤用于除去小柱内的杂质并创造一定的溶剂环境；上样步骤将样品用一定的溶剂溶解后转移入柱，使组分保留在柱上；淋洗步骤最大程度除去干扰物；洗脱步骤则用小体积的溶剂将被测物质洗脱下来并收集^[2]。SPE技术具有多种优点，如可同时完成样品富集与净化，提高检测灵敏度；比液液萃取更快，更节省溶剂；可自动化批量处理，重现性好，使用进口固相萃取小柱成本较高，且需要专业人员协助进行方法开发。SPE技术在农药残留检测中得到了广泛应用。例如，在茶叶中519种农药及相关化学品残留量的测定中，SPE技术被用于提取和净化茶叶样品中的农药残留，在蔬菜、水果、中药材等多种食品中，SPE技术也被广泛用于农药残留的检测。

3.2 固相微萃取技术

固相微萃取技术（Solid-Phase Microextraction，简称SPME）是一种集采样、萃取、浓缩和进样于一体的样品预处理技术。它基于采用涂有固定相的熔融石英纤维来

吸附、富集样品中的待测物质。SPME技术克服了传统样品前处理技术的缺陷,具有快速、高效、简便和无需溶剂等优点。SPME技术的操作包括萃取和解吸两个过程,在萃取过程中,具有吸附涂层的萃取纤维暴露在样品中进行萃取;在解吸过程中,已完成萃取过程的萃取器针头插入气相色谱进样装置的气化室内,使萃取纤维暴露在高温载气中,并使萃取物不断地被解吸下来,进入后序的气相色谱分析。SPME技术具有多种萃取模式,如直接萃取、顶空萃取和膜保护萃取。直接萃取方法中,涂有萃取固定相的石英纤维被直接插入到样品基质中;顶空萃取方法中,萃取过程分为被分析组分从样品基质中扩散到气相和从气相转移到萃取固定相中两个步骤;膜保护萃取方法则主要用于保护萃取固定相免受损伤。SPME技术在农药残留检测中同样具有广泛应用^[3]。例如,在蔬菜水果中446种农药多残留的检测中,SPME技术被用于提取和富集样品中的农药残留,在环境、生物、工业、临床医学等领域的各个方面,SPME技术也得到了广泛的应用。

3.3 QuEChERS技术

QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) 技术是一种快速、简便、经济、高效、耐用且安全的样品前处理方法,专门设计用于农药残留分析中的样品预处理。与超临界流体萃取(SFE)技术不同,QuEChERS技术更多地依赖于有机溶剂和无机盐的组合来提取和净化样品中的农药残留。QuEChERS技术的核心在于利用乙腈等有机溶剂提取样品中的农药残留,并通过加入无机盐(如硫酸镁和氯化钠)来改变溶剂的极性,促进农药残留从样品基质中转移到溶剂中。同时,无机盐还可以起到分散样品、减少乳化作用的效果,有助于提高提取效率。在提取完成后,通过离心或过滤等方式将溶剂与样品基质分离,得到含有农药残留的提取液。为了进一步提高净化效果,QuEChERS技术还引入了分散固相萃取(dSPE)步骤。在这一步骤中,使用特定的吸附剂(如C18、PSA等)来去除提取液中的干扰物质,如油脂、色素、糖类等。这些吸附剂对干扰物质具有较强的吸附能力,而对农药残留的吸附能力较弱,因此可以在不损失农药残留的前提下实现有效的净化。QuEChERS技术具有多种优点,如操作简便、快速高效、成本低廉、重现性好等。另外,该技术还具有广泛的适用性,可用于不同种类食品中农药残留的检测。

3.4 其他前处理技术

除了以上技术外,还有其他多种前处理技术可用于食品中农药残留的检测。其一、振荡漂洗法:将待测样

品浸泡于提取溶剂中,若有必要可加以振荡以加速扩散。这种方法适用于附着在样品表面的农药以及叶类样品中的非内吸性农药。其二、匀浆萃取法:将一定量的样品置于匀浆杯中,加入提取剂,快速匀浆几分钟后过滤出提取溶剂进行净化分析。这种方法简便、快速,尤其适用于叶类及果实样品。其三、索氏提取法:将经分散而干燥的样品用无水乙醚或石油醚等溶剂提取,使样品中的脂肪和农残进入溶剂中,再净化浓缩即可分析。这种方法适用于谷物及其制品、干果、脱水蔬菜、茶叶等样品。其四、液-液萃取法:向液体混合物中加入某种适当溶剂,利用组分溶解度的差异使溶质由原溶液转移到萃取剂中。这种方法适用于液态样品或经过其他方法溶剂提取后的液态基质。其五、超声波提取方法:利用超声波的空化作用产生的能量,用溶剂将各类食品中残留农药提取出来^[4]。

4 食品中农药残留检测技术研究进展

4.1 色谱检测技术

色谱检测技术是农药残留检测中最为常用和成熟的技术之一。它基于不同物质在固定相和流动相之间的分配系数差异,通过色谱柱进行分离,再利用检测器进行定性和定量分析。色谱检测技术具有分离效率高、灵敏度高、重现性好等优点,适用于多种农药残留的检测。近年来,色谱检测技术不断得到改进和优化。例如,高效液相色谱法(HPLC)通过引入气相色谱理论并加以改进,使得其分离效能、灵敏度和检测速度都得到了显著提升。HPLC法特别适合分析沸点高、不易汽化、热不稳定和强极性的农药及其代谢产物,液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)更是将色谱法的高分离能力与质谱法的高鉴别能力相结合,实现了对多种农药残留的同时定性和定量分析,广泛应用于复杂样品中的农药残留检测。

4.2 气相色谱法

气相色谱法(Gas Chromatography,简称GC)是另一种常用的农药残留检测技术。它利用气体作为流动相,通过色谱柱对样品中的不同组分进行分离,再利用检测器进行定量测定。GC法适用于检测易挥发、热稳定的农药,如有机磷、有机氯类农药。随着技术的进步,气相色谱法也得到了不断的改进。例如,气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)将气相色谱法与质谱技术相结合,使得检测灵敏度和准确性得到了显著提升。GC-MS技术不仅能够实现对农药残留的定性分析,还能够进行定量分析,广泛应用于果蔬中多种农药残留的定量和定性分析,近年来还出现了多种新型的气相色谱检测器,如火焰光度检测器(FPD)、电子捕获检测器(ECD)等,进

一步提高了气相色谱法的检测灵敏度和准确性。

4.3 质谱检测技术

质谱检测技术是农药残留检测中极具潜力和发展前景的技术之一。它基于物质在电场或磁场中的质量-电荷比 (m/z) 进行分离和检测, 具有极高的灵敏度和准确性^[5]。质谱检测技术不仅能够实现对农药残留的定性分析, 还能够进行定量分析, 尤其适用于复杂样品中的农药残留检测。近年来, 质谱检测技术得到了飞速的发展。例如, 高分辨率质谱技术 (HRMS) 能够实现对农药残留的高精度定性分析, 有效避免假阳性结果的出现, 串联质谱技术 (MS/MS) 通过将多个质谱仪串联使用, 实现对农药残留的多级分离和检测, 进一步提高检测的灵敏度和准确性。这些新型质谱检测技术的应用, 为农药残留检测提供更加可靠和准确的方法。

4.4 生物检测技术

生物检测技术是近年来发展起来的一种新型农药残留检测技术。它基于生物分子间的相互作用原理, 利用生物材料 (如酶、抗体、细胞等) 作为识别元件, 通过信号转换装置将生物识别信息转换为可检测的信号, 实现对农药残留的定性或定量分析。生物检测技术具有多种优点, 如灵敏度高、特异性强、操作简便等。其中, 酶抑制法是研究最多且相对成熟的一种生物检测技术。它利用农药对酶的抑制作用, 通过测定酶活性的降低程度来间接测定农药残留量。此外, 免疫分析技术也是生物检测技术中的重要一员。它利用抗原与抗体的特异性结合反应, 通过测定反应产物的含量来测定农药残留量。近年来, 随着生物传感器技术的不断发展, 生物检测技术在农药残留检测中的应用也越来越广泛。例如,

基于生物传感器的光导纤维传感器能够实现快速、在线的农药残留检测, 为食品安全监管提供有力的支持。除了上述技术外, 还有一些新兴的检测技术也在农药残留检测中得到了应用。例如, 表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术通过利用金属纳米结构的表面增强效应, 实现了对农药残留的超灵敏、无干扰检测, 还有基于量子点、纳米材料等新型材料的检测技术也在不断探索和发展中。

结束语

随着科技的不断进步, 食品中农药残留的前处理与检测技术将持续革新。未来, 更高效、更环保的前处理方法和更灵敏、更准确的检测技术将成为研究热点。这不仅有助于提升农药残留检测的效率与准确性, 还将进一步保障食品安全, 维护公众健康。期待在科研人员的不懈努力下, 农药残留问题得到更有效的解决。

参考文献

- [1]刘义峰.气质联用仪在食品中残留农药检测中的应用研究[J].清洗世界.2023,39(10).DOI:10.3969/j.issn.1671-8909.2023.10.032.
- [2]张金霞.食品检测中农药残留检测技术面临的挑战以及应对策略[J].食品安全导刊.2023,(26).
- [3]李兴元,王思辉,张志然.食品中农药残留检测与质量控制措施[J].品牌与标准化.2023,(5).DOI:10.3969/j.issn.1674-4977.2023.05.026.
- [4]冉力行.食品中农药残留检测的样品前处理技术要点[J].中国食品工业.2023,(16).61-63.
- [5]杨蜀军.浅析食品中农药残留前处理及检测技术研究进展[J].现代食品,2024,30(4):90-93. DOI:10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2024.4.030.