

农产品质量安全检测前处理技术的研究

李艳辉

沈阳市现代农业研发服务中心

DOI:10.32629/as.v1i3.1466

[摘要] 中国幅员辽阔,地理环境和气候条件复杂,农作物品种繁多,病虫害鼠害发生频繁,给农业生产造成了严重威胁。就目前的科技水平来看,在综合治理农作物病虫害的措施当中,化学防治仍然是最有效的手段,但农药的大量使用也使害虫天敌受到摧残,使害虫的危害加大,从而使农业生产更增加了对农药的依赖,并由此而引起了一系列的农产品质量安全问题。控制农产品中农药残留量的关键环节之一就是农产品中农药残留量及时、准确地分析检测,以监控农药的合理使用,防止农药残留超标的农产品上市销售。近年来,农药残留检测技术以及相关的前处理技术已成为分析化学领域中最活跃的前沿课题之一。

[关键词] 农产品质量; 安全检测前; 处理技术; 研究

1 农药残留检测的前处理方法

农药残留测定之前要有适合于各种样品的理化性质的萃取、净化、浓缩等前处理步骤,这些前处理过程往往在分析中起着主要作用。由于农药残留检测技术涉及的样品种类繁多、样品组成及其浓度复杂多变、样品物理形态范围广泛,对农药残留测定构成的干扰因素特别多,所以需要选择科学有效的处理方法。目前,已报道或已取得广泛应用的新技术主要有:固相萃取(SPE)、固相微萃取(SMPE)、超临界流体提取(SFE)、基质固相分散萃取(MSPD)等。

2 材料与方 法

2.1 供试材料: 市售新鲜黄瓜

2.2 实验处理

在黄瓜样品经 C18 萃取前溶液中乙腈与水的比例设 60:30、60:20、60:10 三个梯度。

在黄瓜样品高速匀浆前溶液 PH 值 5、7、8 三个处理;在液液分配萃取前设 PH 为 5、7、9 三个处理。

2.3 测定项目与分析方法

76 种农药残留量 500ppb 水平上的添加回收率。76 种农药包括有机磷类农药 38 种;有机氯、拟除虫菊酯类农药 23 种;氨基甲酸酯类农药 3 种;其它农药(杀菌剂、除草剂等)12 种。

岛津 2010GC-MS 气-质联用仪;理化旋转蒸发仪 N-1NW;博朗 BRAUNK600 食物调理机;IKA-T25 高速匀浆机;GL-Science 固相萃取装置;氮吹仪。标准溶液:76 种农药的单标及混标。试剂:农残级乙腈、农残级丙酮、农残级正己烷、分析纯氯化钠、分析纯磷酸。

取不少于 1000 克有代表性的样品,用食物调理机粗粉碎,精称 10.00 克于 200 毫升烧杯中,加入乙腈和水,高速匀浆后,抽滤。用 C18 固相萃取小柱萃取(去除非极性杂质),萃取出液经液液萃取(去除水溶性杂质,高脂肪样品除外),取乙腈层旋转蒸发后,用 PSA 固相萃取小柱精制萃取(去除高级脂肪酸等杂质),萃取出液旋转蒸发后用丙酮:正己烷 1:1 溶液 2 毫升定容,上机用 GC-MS 测定。

3 结果与分析

3.1 乙腈与水的比对对新鲜黄瓜中农药 C18 柱萃取效果的影响

称取一定量黄瓜样品,加入乙腈,经高速匀浆机匀浆后抽滤,所得滤液用 C18 柱萃取。在此过程中,乙腈与水的比例设置 60+30、60+20、60+10 三个比例梯度,通过标准添加回收率,判断不同配比溶剂对样品中农药的提取效果。结果表明,在三个处理中,乙腈+水=60+10 的回收率普遍高于其余两个处理,平均回收率为 88.53%,多数农药的回收率在 80~100%之间。但对氯氟氰菊酯及氟胺氰菊酯的两种异构体来说,在用 C18 柱进行净化处理时,乙腈+水=60+10 不利于彻底除去干扰物质,致使这三种农药的回收率均超过 120%,分别达到 145.4%、130.7%和 130.3%。乙腈+水=60+20 的回收率居中,平均回收率为 79.96%,多数农药的回收率处于 70%~90%之间,对氯氟氰菊酯的回收率刚好为 120%(为 124.1),但对卤醚菊酯的回收率偏低。乙腈+水=60+30 处理的回收率最低,平均回收率为 69.32%。在 76 种农药中,有 24 种农药的回收率低于 70%,其余多数为 70%左右。综合上述结果,本试验确定用 C18 柱进行净化处理时,乙腈与水的适宜比例为 60+20。

3.2 样品前处理过程中 pH 值对测定结果的影响

分别称取 10g 黄瓜样品 6 份,其中三份作未知样品,三份作添加样品,分别向未知样品和添加样品中加入不同 pH 磷酸缓冲液 5mL、水 5mL,混匀,测得各样品 pH 分别为 pH4、pH7 和 pH10。加入乙腈 40mL,混匀,测得各样品 pH 值分别为 pH5、pH7 和 pH8。以下步骤按正常操作程序进行检测。在本试验所检测的 76 种农药及其异构体中,回收率介于 70~120%范围内的农药种类分别为 73 种和 74 种,分别占总农药种类的 96.05%和 97.37%,尤其是 pH7 处理,回收率分布在 90~110%的农药占 89.47%。试验中发现,在碱性条件下匀浆回收率下降幅度大的农药有:氟酯菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、乙酰甲胺磷、敌敌畏气体、敌敌畏和虫螨威;在酸性条件下匀浆回收率下降幅度大的农药有:乙酰甲胺磷、敌敌畏气体和敌敌畏。乙酰甲胺磷农药对酸碱均很敏感,在近中性条件下,

回收率较高, 偏酸和偏碱条件下损失均较大。因此, 本试验确定样品匀浆前适宜 pH 值为 7 左右。

分别称取 10g 黄瓜样品 6 份, 其中三份作未知样品, 三份作添加样品。各加入乙腈 40mL、水 10mL, 匀浆、抽滤、C18 柱萃取后, 在液-液分配前分别用 pH4.0 食盐饱和的邻苯二甲酸钾、pH7.5 磷酸缓冲液和 pH9.6 碳酸缓冲液将未知样液及对应的添加样液调至 pH5、pH7 和 pH9, 以下步骤按正常操作程序进行检测。液-液分配萃取前将样液调至 pH5 的处理, 除了敌敌畏气体、敌敌畏、乙酰甲胺磷和丙虫磷回收率略偏低外, 其余农药的回收率均在 70% 以上, 有 68 种农药 (约占 90%) 回收率在 70~120% 之间, 而且一半以上农药回收率为 90~110%。仅有虫螨威、氯氟氰菊酯、丰索磷和溴氰菊酯回收率略超过 120%, 分别为 120.87%、130.67%、122.65% 和 135.26%; pH9 的处理, 回收率为 70~120% 之间的农药有 57 种, 约占农药总数的 91%, 而且近一半农药回收率为 90~110%, 但敌敌畏气体、敌敌畏和乙酰甲胺磷的回收率过低 ($\leq 30\%$, 尤其是乙酰甲胺磷, 回收率仅为 15%)。pH7 的处理干扰物质处理得不彻底, 有 17 种农药得回收率超过 120%。综合分析选择 pH5 为处理条件。

4 讨论

本实验采用 C18 柱为反相萃取模式, 即过柱溶液 (流动相) 的极性大于固定相的极性。固定相吸附的是非极性杂质, 极性的农药随乙腈和水流出萃取柱被收集。过柱溶液的强度应该刚好能把待测物充分淋洗下来, 而杂质被固定相保留。如果溶剂强度过大, 会把杂质也淋洗下来。如果溶剂强度过小, 待测物会部分被固定相保留。对 C18 固相萃取小柱来说, 水因极性大而为弱溶剂, 乙腈因极性小而为强溶剂。通过实验处理中设的乙腈与水的不同体积配比, 可以调节过柱溶液的强度, 筛选出最佳比例。本实验设置的乙腈与水的比例 60:30、60:20、60:10 三个梯度中, 乙腈:水=60:10 的回收率普遍高于其余两个处理, 氯氟氰菊酯及氟胺氰菊酯的两种异构体的回收率分别达到 145.4%、130.7% 和 130.3%。说明溶剂强度过大, 干扰物也被淋洗下来。乙腈:水=60:30 处理的回收率最低。在 76 种农药中, 有 24 种农药的回收率低于 70%,

其余多数为 70% 左右。说明溶剂强度过小, 极性小的农药会部分被固定相保留。乙腈与水的适宜比例为 60:20 时多数农药的回收率处于 70%~90% 之间, 效果最佳, 说明溶剂强度比较适宜。上述结果很好地验证了溶剂强度理论。

在进行液-液萃取时, 在萃取溶剂固定的情况下, 可以通过调节样液的酸碱度等方法使萃取平衡向有利于回收样品的方向移动, 获得待测物在水相或有机相中的最大溶解度, 提高萃取效率 (张玉奎等, 2000)。本实验中液-液分配萃取前将样液调至 pH5 的处理, 有 68 种农药 (约占 90%) 回收率在 70~120% 之间, 而且一半以上农药回收率为 90~110%。其余 2 个处理的回收率都不理想。说明当样液 pH 为 5 时, 本实验所分析的农药中的大多数分配系数较大, 萃取效率相对较高。

5 结论

5.1 对新鲜黄瓜中农药进行萃取时, 乙腈与水的配比为 60:20 效果最好, 多数农药的回收率处于 70%~90% 之间。

5.2 匀浆前 pH 值为 7 时对黄瓜中农药稳定性的影响最小, 回收率分布在 90~110% 的农药占 89.47%。

5.3 液-液分配萃取前样液 pH 为 5 时农药的添加回收率最好, 有 68 种农药 (约占 90%) 回收率在 70~120% 之间。

本文针对一般果蔬样品, 讨论了样品处理重点环节的方法选择, 优化了以固相萃取为核心的前处理方法。测定过程采用气质联用仪选择特征离子扫描模式, 从而建立了果蔬农产品 76 种农药残留的检测方法。方法的 500PPb 水平上的添加回收率基本可以满足实际需要 (大部分农药回收率在 70%~120% 之间即可), 可以为新的农药多残留检测标准方法制定提供参考。

[参考文献]

[1] 陈树兵, 单正军, 胡秋辉. 食品中农药残留检测的样品前处理技术[J]. 食品科学, 2004, (12): 38.

[2] 陈伟琪, 侯小凤, 张珞平. SPME/GC 联用测定蔬菜中有机磷农药的方法研究[J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2017, (11): 67.

[3] 陈燕清, 颜流水. 食品中农药残留前处理技术进展[J]. 江西化工, 2004, (12): 97.