

Study on optimization of pretreatment methods for pesticide residue testing in food

Yanke Lu

Xuchang Product Quality Inspection and Testing Center, Xuchang City, Henan Province, 461000

Abstract

The extensive use of chemical pesticides in agricultural production has led to increasingly prominent food safety issues. While pesticides can enhance crop yields and improve product quality, excessive pesticide residues may cause chronic poisoning, endocrine disorders, or cancer in humans, posing significant health risks. The accuracy of pesticide residue detection largely depends on proper pretreatment methods, making pretreatment processes crucial. This paper provides a brief analysis of current pretreatment methodologies for food pesticide residue testing and proposes innovative technical solutions to address emerging challenges, aiming to improve both the precision and efficiency of pesticide residue detection.

Keywords

Food; Pesticides; Residue Testing; Pretreatment; Optimization

食品中农药残留检验的前处理方法优化研究

禄彦科

许昌市产品质量检验检测与研究中心, 中国·河南 许昌 461000

摘要

由于在农业生产过程中大量使用化学农药, 导致食品安全问题越来越突出。虽然农药可以提升作物产量、改善农产品质量等, 但是农药残留过量会对人体造成慢性中毒、内分泌紊乱或者导致癌症等身体疾病, 对百姓身体健康带来巨大影响。而农药残留检验的准确度很大程度上取决于前处理方式是否得当、合理, 因此必须要对前处理工作予以充分重视。基于此, 本文将对食品中农药残留检验的前处理方法的应用状况做简要分析, 并针对当前出现的新情况提出新型技术方案, 希望能提升农药残留检测的精准度以及速度。

关键词

食品; 农药; 残留检验; 前处理; 优化

1 引言

为保障消费者的食品安全, 大多数国家都规定了严格的农药残留限量(MRLs)。但是, 因检测的食品种类繁多(如蔬菜、水果、谷物、油脂), 含有蛋白质、脂肪、多糖等基质干扰物, 往往会导致农药难以检出。其中, 前处理过程是整个检测过程的重点和难点, 如何在最大限度除去基质干扰的同时提高检测灵敏度和检测结果的重现性是需要重点解决的问题。

2 前处理方法研究现状

2.1 液-液萃取(LLE)

液-液萃取是食品农药残留分析中最早应用于前处理的一种方法, 只需要简单的仪器就可以实现操作, 加上其操

作流程较为直观, 因此被普遍运用到了实验室中。在液-液萃取中, 由于是利用目标物在有机相和水相之间的分配系数来实现去除提取液的杂质, 当样品基质较复杂时, 非目标物可能同时进入有机相中, 使提取液含有大量的杂质。这样就意味着需要更多的步骤来对杂质进行去除, 并且还可能影响到检测结果的准确性。并且在LLE过程中需要大量用到有机溶剂, 在操作过程中存在大量的有机溶剂挥发情况, 不但会影响环境 and 安全, 而且也可能带来样品的损失, 影响检测结果。此外, 对于乳品及脂含量高的样品可能存在乳化问题, 造成有机相、水相无法很好分离, 影响农药的回收率以及检出率。因此液-液萃取(LLE)对痕量、多残留农药的测定极不利, 其只能适用于部分低基质干预的样品。

2.2 凝胶渗透色谱(GPC)

凝胶渗透色谱是食品中农药残留检测的前期处理手段之一, 它的主要功能是净化, 主要是用来净化含有大量脂质组分的样品, 例如植物油、肉类产品和乳类产品等。采用高分子量的材料填充的色谱柱, 在流经水溶液后能依据样品的

【作者简介】禄彦科(1989-), 男, 中国河南许昌人, 硕士, 助理工程师, 从事食品检验研究。

不同分子大小将其分开,可以将大部分甘油三酯、色素和高分子有机物排除掉,减小后续分析过程中的基质效应干扰。但是 GPC 的仪器较为昂贵,而且需要维护,不宜于在普通的检测实验室内广泛地应用。此外 GPC 的纯化操作较为繁琐,每一个样品至少要花费两个小时才能完成,难以达到高通量的要求。不仅如此,由于不同种类农药在分子大小上存在差异,如有一些农药化合物虽然是低分子量的,但是在进行净化处理时由于流程较长且净化所用到的试剂有大概率发生互溶现象,很有可能会使一些农药残留在溶液中而没能被洗脱下来,直接导致定量结果不准。

2.3 固相萃取 (SPE)

固相萃取 (SPE) 法是农药残留物前处理中具有极高活性及选择性的方法,依靠选择性的填料将目标农药与杂质分开。和传统液-液萃取相比,由于减少了大量使用有机溶剂,并且过程简便、易操作,减少了安全隐患,而且对环境的污染更少,该方法属于较为环保型的方法。常用的填料主要有反相键合硅胶、离子交换树脂,以及一些新的高分子材料,它们能够针对极性不同的农药及其分子结构来进行富集,提高农药残留物的检出率。但是固相萃取 (SPE) 仍然存在几个问题:一是同类型的农药需要不同填料才能得到理想的分离效果;二是对目标化合物、基质等进行理化性质分析时需要花费大量时间;三是前期实验步骤繁琐,对检测人员的要求较高;四是高效填料的成本较贵,在大规模常规检测工作中存在推广难的问题。

3 食品中农药残留检验前处理方法的优化策略

3.1 提取溶剂体系的绿色改良

在食品中农药残留前处理过程中,溶剂体系的选取和设计是影响农药残留提取效率与净化效果的关键。以往的实验大多采用溶剂体系为乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷等,这类溶剂具有一定的溶解能力和分配系数,但是由于这些溶剂的毒性和易燃易爆性及废液处理的困难,会对实验室和操作者的安全造成一定的危害,随着检测数量逐渐增多,实验消耗量变大,这些溶剂的费用增大势必会增加实验

的成本,因此,对溶剂体系进行绿色化的改进成了目前优化方式上的一个重要方向。

具体来说,深共熔溶剂由于其低挥发性、低毒性和可设计性而逐步应用于农药残留分析,在此选择合适的氢键供体/受体可以获得不同极性的体系以满足多种类型农药的萃取要求,对于蔬菜、水果和油脂等样品来说均能达到较好的选择性和稳定性,且其可降解性也极大地减少了环境污染;离子液体因为具有高可调性的离子结构,通过调整阴阳离子的种类就能调节其溶解性能以及黏度,匹配不同基质的提取需求。另外,超临界流体萃取作为一种绿色提取方法受到了一定重视,将二氧化碳作为萃取剂在高压下有着近乎液体的溶解能力和如同气体的扩散能力,既可以保障萃取速率又能

规避大量使用有机溶剂问题,而且加入少量极性修饰剂后可以使超临界流体对亲水性农药的萃取能力得到提升,从而使超临界流体萃取技术能在不同类型样品的检测中有广泛应用,相较传统的提取方法能实现更好地缩短处理时间、降低残留溶剂的效果。目前绿色溶剂体系改造除了集中在新绿色溶剂材料的研发之外,还有更多地对于溶剂量和处理步骤上的简省提出建议。具体可以通过调节缓冲盐比例和提取剂浓度,一方面能够在保证较高的回收率的基础上减少有机溶剂的使用量,从而在一定程度上减小了对环境和经济的压力;另一方面也体现了现阶段对待前处理的方法更加关注于如何提高其效率、增强其选择性以及更好地实现可持续发展的目的。

3.2 多农药兼容性的工艺优化

不同类型的食品样品中往往残留的农药成分繁多,其中既有像有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯这些疏水性的化合物,也有三嗪类、苯氧羧酸类这类极性强的化合物。由于不同类型农药在分子结构、溶解性和稳定性上存在很大的区别,加上传统的提取或净化方法很难做到兼顾不同农药的提取效果,所以要想满足不同极性农残的共存检测需求,工艺的优化应是从提取步骤出发,建立兼容性更强的前处理流程,以实现一次提取覆盖多种极性范围。

第一,在提取方面通过改变溶剂极性、pH 值条件或者加入助溶剂等方式来高效溶出极性差异较大的农药分子。对于结构不同的农药,如含氯、有机磷、拟除虫菊酯类等,可对混合溶剂比例及 pH 缓冲体系进行调整,让其得以在单次提取环节兼顾疏水性和亲水性目标物的回收效率,并将基质对后续分析的干扰减小。第二,在净化方面选取可多层吸附的复合材料为宜,利用固相萃取柱或者磁性功能化材料的结合,同时将脂类、色素和其他种类天然产物除去。并根据农药的不同分子量大小,极性,官能团等特点来设计专用的复合层吸附,保证对多种食品样品进行处理过程中,能够稳定回收并重现目标农药成分。第三,在工艺流程与温度方面要进行全面优化,通过改变振荡、超声或者加热等参数条件达到快速提取的目的,同时又能达到保证多组分农药的稳定性,防止由于单一的处理条件导致部分敏感的农药产生降解或者流失现象。在实验过程中还要仔细验证样品与溶剂的比例、处理步骤顺序以及溶剂更换策略,以实现多农药兼容的高效提取与净化。

3.3 功能化新材料的应用

通过将功能化新材料加入食品中农药残留检验的前处理环节中来提升分离的效率和选择性是当前新的思考方向;但是因为传统的吸附剂存在去除杂质及富集目标物不理想,尤其是在多农药共存和基质成分复杂的样品中不能同时兼顾选择性和通用性的弊端,因此需要开发出新型的功能化材料来进行结构上的设计以及表面的改性来拓宽前处理方法的应用范围并增强其灵敏度。

第一,科学应用分子印迹聚合物,该类物质具有类抗体式的特异性识别能力,所以常被用于选择性分离痕量农药。其在聚合过程形成的空间构型及化学键合的作用下能够与特定类型的痕量农药的空间结构及化学键作用达到高度吻合的状态,可以有效去除背景基质的干扰,达到高度准确地对目标农药分子进行捕获的目的。同时,此类材料对于处理有机磷类、氨基甲酸酯类的农药具有较高的回收率,并且具有较好的抗干扰性,能够防止常规净化方法所带来的目标物损耗。第二,石墨烯以及衍生物由于比表面积大、含氧官能团丰富等特点可与大多数农药分子产生 $\pi-\pi$ 堆积作用、氢键作用以及静电力作用,有利于对不同极性残留物的富集吸附。可利用石墨烯氧化物做分散固相萃取剂代替传统的中性氧化铝捕集柱除去样品中叶绿素、蛋白质等杂质,降低了信噪比。第三,金属有机框架材料具有一种特殊的规则有序多孔结构,拥有可以调变的可功能化的表面结构,这些都为农药残留的处理提供了一条新途径,只需要往其中加入不同的有机配体或金属离子便能达到选择性吸附和聚集目标化合物的效果。部分学者发现使用此种材料能够高效捕获三嗪类和酰胺类农药,且能够反复利用,有效节约了成本。第四,在分离阶段磁性纳米材料也受到越来越多的关注,其原理在于利用外加磁场来达到固液分离的效果,无需离心或过滤操作,大大地缩减了前期处理的时间。同时通过在其表面修饰功能基团,既可以增强对某些农药的亲合力,又可以与液相或者气相色谱相结合,能够大大地提高分离效率以及简化整个操作过程。

3.4 自动化与高通量处理技术

在食品中农残检验的过程中,若前处理环节操作效率不高、无法保证操作准确,则会导致最后的结果无法得出可靠的结论。以自动化和高通量处理技术为代表的新技术可以弥补前处理流程不够标准化和规模化的缺陷。第一,自动化液体处理系统的优点是可以按照仪器精度要求来进行移液、混匀、分配等样品前处理的工作,并且在自动操作的过程中

能够保障人员不会产生失误,因而就避免了不同的操作人员带来的误差。而且此类系统内可以设置相应工作程序,可以通过编程让此类系统分别完成不同类型的样品和不同食品的前处理工作,进而有效提高试验人员的工作效率。第二,相比人工前处理工作,高通量处理技术优点在于并行处理大量样品的能力。运用如:微孔板、串联固相萃取或者在线固相微萃取等方法,可实现一次实验几十甚至几百个样品同时进行处理,并大大减少了样品前处理时间,以及提升了样品间数据的一致性和可比性;高通量系统通常会配套相关自动清洗、溶剂补充及废液管理模块,使整个工作流程实现自动化,进一步减少人为因素导致的样品污染。第三,在数据追踪和可溯源方面,高通量自动化设备还有更大优势。在实验仪器上设置条形码扫描功能和样品信息管理、实验记录等功能,可以在批次样品的处理过程中形成完整的记录文件,有利于实验室内部的质量控制以及标准化的实验室操作管理。这些技术可以用于高效率检测且可联用质谱、色谱等分析仪器,从样品前处理到最终检测均可进行联机操作,成为保证食品质量安全的有效方法。

4 结语

食品中农药残留的前处理方法是检测过程的重要一环,如何提高前处理方法的灵敏度、扩展适用面及有利于环保是目前的重点研究课题。随着研究工作的不断深入以及绿色化、多残留兼容、自动化与智能化等方向的继续深入探索,定能有效提高食品农药残留检测水平,保障食品和人民的身体健康。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 黄柳芳.食品中农药残留检测的样品前处理技术研究[J].食品安全导刊, 2023.
- [3] 杨阳,彭晓晓.简述农产品中农药残留检测前处理方法[J].河南农业, 2023(7):25-25.