

气相色谱法在检测农药残留方面的应用

摘要

随着我国人民生活水平的不断提高，农产品的质量安全问题越来越受到关注，尤其蔬菜中农药残留问题已经成为公众关注的焦点，全国每年都有上百起因食用被农药污染的农产品而引起的急性中毒事件，严重影响广大消费者身体健康。因此，完善农药残留的检测手段和防控农药残留危害的工作刻不容缓。

目前农药残留的检测方法有：气相色谱法（GC）、高效液相色谱法（HPLC）、气相色谱仪—质谱联用（GC—MS）、液相色谱仪—质谱联用（LC—MS）、毛细管电泳法（LZE）、免疫分析法、生物传感器法以及现场快速检测方法。综述农药残留的各种检测方法，着重介绍气相色谱法的应用和发展，得出农药残留分析的发展趋势及未来目标。

关键词 农药残留 检测方法 气相色谱

一、引言

在现代农业生产中农药是防治病虫害，保障农业丰收，确保粮食供应的重要生产资料。我国是一个农业大国，虽然耕地面积仅占世界耕地面积百分之七，却养活了世界百分之二十二的人口，其中农药的作用功不可没。现代农药可分为化学农药和生物农药两大类，在目前以及今后相当长的时期内农药在农业生产中将扮演十分重要的角色。可随着农药的大面积的施用以及管理不规范等因素，造成了生态系统平衡被破坏，对土壤、水体等自然环境的污染也日益加重。为了降低农药对环境的污染，改善自然环境，高效、低毒、低残留农药的研制以及对农药的残留的监测成为目前农业生产急需解决的重要问题。如上所述，虽然低毒、低残留农药的研制已经得到了广泛的关注，无论是高毒性还是低毒低残留的农药的使用都有效地降低了病虫害的发生，对农业的增产增收起到了积极的促进作用。然而，随着农药品种和数量的不断增加，一些低毒低残留农药的长期大量使用与滥用导致农药污染问题仍经常发生，农药残留于农作物中会严重影响到食品安全。所谓的农药残留是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。农药残存的数量叫残留量，以每千克样本中有多少毫克(或微克、纳克等)表示。一般不易挥发和在植物体内、土壤中不易分解，且脂溶性强的农药施用后残留量高，几类农药残留量顺序为：有机

氯农药>有机磷农药>植物农药。

(1) 对农副产品的危害

大多数农药按照推荐剂量、施用方法、时间和次数，农副产品中农药残留量不会超过国家规定的标准，不会产生危害性。但事实上农药残留量超过国家规定标准仍时有发生，主要原因：(a)未按规定施药，造成农药过量残留；(b)农药残留量为农药原体及其有毒代谢物和杂质的总残留量，残留的时间长；(c)残留农药可以通过食物链富集到农畜产品中，如滴滴涕、六六六我国早在 1983 年已停止对该产品的生产和使用，但过去残留在环境中极微量的药剂至今还通过食物链富集在畜禽体内。

(2) 对环境的危害

喷洒的农药除部分落到农作物或杂草上，大部分落到土壤或地表水中。这些残留在土壤中的农药就成为水和土壤的污染源，有的还可能对后茬作物产生药害。如磺酰脲和咪唑啉酮类除草剂在土壤中残留时间很长，有的品种可达 3 年，若连年施用会在土壤中积累，极易对后茬敏感作物产生药害。

因此，加强对农药残留的分析与研究对于合理使用农药、保护环境和保障大众健康具有重要的意义。

二、农药残留检测方法

(1) 农药残留的生物测定技术

利用指示生物的生理生化反应来判断农药残留及其污染情况。例如，可以用实验室养的敏感性家蝇为测定材料，以其接触待测样品后的中毒程度来表示该样品中的杀虫剂残留；以病菌生长受抑制的程度来检测杀菌剂的残留，以玉米或其它指示植物根长受抑制的程度来检测土壤中磺酰脲类除草剂残留等。该方法无需对样品前处理比较简单快速或无需进行前处理，但对指示生物要求较高，测定结果不能确定农药品种，并且可能出现假阳性或假阴性的情况。

(2) 气相色谱法 (GC)

采用气体作流动相的色谱法，用于挥发性农药的检测，具有高选择性、高分离效能、高灵敏度、快速和特点，是农药残留量检测最常用的方法之一，目前用于农药残留检测的检测器主要有电子捕获检测器 (ECD)、微池电子捕获检测器 (u-ECD)、火焰光度检测器 (FPD)、脉冲火焰光度检测器 (P-FPD)、氮磷检测器

(NPD) 等。

(3) 高效液相色谱法 (HPLC)

HPLC分析农作物中的农药残留一般采用C18或C8填充柱, 以甲醇、乙腈等水溶性有机溶剂作流动相, 选择紫外吸收、质谱、荧光或二极管矩阵为检测器。它可以分离检测极性、分子量大及离子型农药, 可用于不易气化或受热易分解的农药的检测。

(4) 色谱仪—质谱联机 (GC/LC—MS)

色谱-质谱联用技术既发挥了色谱法的高分离能力, 又发挥了质谱法的高鉴别能力, 适用于农药代谢物、降解物和多残留物的定性检测。

(5) 毛细管电泳法 (CE)

该方法是利用毛细管及高电压 (15-30KV) 分离各种农药残留物, 非常适合于一些难于用传统色谱法分离的离子化样品的分离和分析, 比 HPLC 有高 10-1000 倍的分析能力, 而且所需之缓冲液具有不危害环境之特点, 在短时间 (30 分钟) 内就可以完成定性及定量分析。

(6) 免疫分析法

该方法是一种以抗体作为生物化学检测器对化合物、酶或蛋白质等物质进行定性和定量分析的分析技术具有特异性强、灵敏度高方便快捷、检测成本低、分析容量大、安全可靠等优点, 可广泛应用于现场样品和大量样品的快速检测。

(7) 快速检测方法

①酶抑制法: 有机磷与氨基甲酸酯农药共为神经系统乙酰胆碱脂酶抑制物, 因此可以利用农药靶标酶-乙酰胆碱酯酶受抑制的程度来检测有机磷和氨基甲酸酯类农药。②速测灵法: 应用的原理是具有强催化作用的金属离子催化剂, 使各类有机磷农药 (磷酸酯、二硫代酸酯、磷酸胺) 在催化作用下水解为磷酸与醇, 水解产物与显色剂反应, 使显色剂的紫红色退去变成无色。主要针对的是有机磷农药的残留检测, 特别是甲胺磷、对硫磷农药。③比色法: 通过酶水解底物碘化硫代乙酰胆碱生成的碘化硫代胆碱, 能与 5, 5-二硫代-2, 2-二硝基苯甲酸 (DINB) 作用, 生成 5-巯基-2-硝基苯甲酸 (黄色)。在特征波长 (420.0nm) 下进行比色, 测定吸光值, 根据吸光值在一定时间内改变程度的大小, 计算乙酰胆

碱酯酶被抑制的程度，并通过与农药浓度进行回归分析，建立回归方程，从而通过测定未知样品对酶活性的抑制率求出样品中残留农药的量的一种方法。

3、气相色谱法的应用

气相色谱是近代仪器分析方法之一，因高选择性，高效能，高灵敏度，速度快，应用广，仪器造价低廉，能同时分离分析多组分混合物等特点，使它在分析化学中占有重要的地位。由于具有不同分离能力的固定液色谱柱的发展，多种农药可以一次进样，得到完全的分离、定性和定量，又由于近年来各种高性能检测器的出现，低至ppb级农药残留很容易被测定出来，杂质干扰问题也大大减少或消除。气相色谱仪的检测器具有各种不同的灵敏度和选择性种类，通过灵活应用这些检测器，可以用于各种试样的分析。在农药残留分析中，一般以电子俘获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)、氮磷检测器(NPD)和电化学检测器(EC)等较为普遍。这些检测器选择性优越，灵敏度很高，具备这些检测器的气相色谱仪是最适于残留农药分析的仪器。

气相色谱分析法是20世纪50年代发展起来的，在农残分析中的应用始于60年代初，由于其具有分离效率高、分析速度快、选择性好、样品用量少、检测灵敏度较高等优点，因此广泛应用于分离气体和易挥发或可转化为易挥发的液体及固体样品。目前该方法已成为农药残留分析中最常用也是最主要的方法。与此同时，各种新兴前处理技术也得以应用。林秋萍(2003)等采用气相色谱法对蔬菜中残留的甲胺磷、敌敌畏、对硫磷、噻嗪酮等17种有机磷和氨基甲酸酯农药进行了测定，获得了较满意的结果，检测线性范围为(0.1—1.5) $\mu\text{g/ml}$ ，最小检测限为(0.010—0.040) mg/kg ，回收率在75.2%—108%，变异系数(RSD)0.3%—6.8% (n=3)。谭和平(2004)等在茶叶的有机氯农药残留检测中，参考H. Stei2wandter提出的在线提取方法，采用超声波振荡提取、分离，并在同一三角瓶中进行液-液分配，通过净化、浓缩最后上机检测，分析结果表明：采用该方法其最低检测浓度为(0.044—0.617) ng/g ，加样回收率在81.8%—98.0%之间，符合农药残留检测的国家标准，且比常规方法操作更简便、检出率更高，克服了常规方法中被测成分容易在多次转移中损失，从而影响检测准确性的缺点。近年，固相萃取技术(SPE)在农残分析样品的前处理过程中获得了广泛利用，已有不少报道。叶江雷(2005)等将茶叶中待测农药残留组分通过活性炭固相萃取柱(5mm $\times$ 7mm，活性炭约40mg)净化，用毛

细管气相色谱氮磷检测器同时测定茶叶中噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷、敌百虫、乐果、甲基对硫磷、水胺硫磷、三唑磷、伏杀硫磷等9种农药残留量, 9种农药残留组分能在11min内很好地分离, 农药回收率为69.2%—101.4%, 方法变异系数为4.09%—16.55%, 检出限在(0.001—0.027)mg/kg(干重)之间。谢文(2005)等在对茶叶中多种有机磷农药残留量测定过程中, 对样品的提取和净化方法进行了研究, 农药残留组分经乙腈提取后, 用活性炭和硅胶混合小柱净化, 应用配有火焰光度检测器的气相色谱仪进行测定, 分析结果重现性、精密度好, 杂质干扰少。洋葱、大蒜、青葱、韭菜等含硫蔬菜在切碎时其中的活性酶会使其释放出硫化物, 这些硫化物不容易除去, 而且在气相色谱电子捕获检测器(GC—ECD)和火焰光度检测器(GC—FPD)上具有很强的响应, 从而出现假阳性, 造成误判。王建华(2005)等采用微波炉处理含硫蔬菜40s, 使其中的酶失活, 避免产生干扰的硫化物, 再用乙腈均质提取, PSA固相萃取柱净化, 用气相色谱-电子俘获检测器及火焰光度检测器检测其中的有机磷、有机氯和拟除虫菊酯多类农药残留组分, 取得了较好的结果, 样品的回收率在70%—110%之间, 相对标准偏差在3.5%—14.2%之间。

四、结论

活体生物检测法难以找到与该产品同时种植的未施农药产品做对照, 只能估算, 不能精确定量分析, 受很多因素影响; 色质联用法需要贵重仪器且操作繁杂困难, 不适合于经常性的检测, 一般可用来做最后的确认工作; 毛细管电泳法只适合于一些难于用传统色谱法分离的离子化样品的分离和分析; 免疫分析法由于受到农药种类多, 抗体制备难度大、在不能肯定样本中的农药残留种类时检测有一定的盲目性以及抗体依赖国外进口等影响, 酶联免疫法的应用范围受到较大的限制。

气相色谱法具有高选择性、高分离效能、高灵敏度、快速和特点, 是目前比较权威的方法, 可以精确定量, 可测出多种不同种类农药。用气相色谱法检测时, 待测农药各组分之间、各组分与干扰物之间的分离由色谱柱完成, 色谱柱的规格、性能决定其分离效能, 毛细管色谱柱具有比填充柱分离效能高(可达到1000000理论塔板数)、速度快、样品用量少等优点。近年来, 在农药的使用上由单一农药向多农药发展, 因此, 在农药残留的检测上也由单一农药品种检测向多农药残留组分同时检测方向发展。这也相应的给色谱技术提出了更严格的要求, 使色谱技术朝着与其它技术联用、高灵敏度、高精密度、微型化等方向发展。另外, 在样品

的制备和前处理方面也呈现出微量化、自动化、无毒化、快速化和低成本的趋势。

参考文献

- [1]刘虎威, 气相色谱方法及应用, 北京:化学工业出版社, 2000。
- [2]林秋萍, 贾斌, 王铁良, 郭丽萍, 气相色谱法测定蔬菜中多种农药残留[J]。河南农业科学, 2003。
- [3] 仲维科, 郝戡, 樊耀波等。食品农药残留分析进展, 分析化学, 2000。
- [4]金维平, 曹志林, 国内农药残留的色谱分析法研究进展。
- [5]李兴红, 气相色谱法分析食品中残留农药的方法研究。

