

Research on Pretreatment Techniques for Organophosphorus Pesticide Residues in Food

Ran Wei Yanbo Sun

Puyang Product Quality Inspection and Testing Center, Puyang, Henan, 457000, China

Abstract

Organophosphorus pesticides are widely used in agricultural production due to their high efficiency and broad spectrum, yet their residues tend to cause human neurotoxicity through bioaccumulation in the food chain. The key to detecting trace organophosphorus residues in food lies in the pretreatment process. This paper systematically reviews the common pretreatment technologies for organophosphorus pesticide residues in food, focuses on analyzing the principles and application characteristics of solid-phase extraction, solid-phase microextraction, dispersive solid-phase extraction and magnetic solid-phase extraction, summarizes the performance shortcomings of each technology, and proposes that the combination of multiple technologies is the core development direction for the high efficiency, precision and greenization of pretreatment technologies in the future, providing a technical reference for the standardization and high efficiency of organophosphorus residue detection in food.

Keywords

organophosphorus pesticides; solid-phase extraction; ionic liquids; molecularly imprinted templates; nanomaterials

食品中有机磷农药残留预处理技术研究

魏然 孙艳波

濮阳市产品质量检验检测中心, 中国·河南 濮阳 457000

摘要

有机磷农药因高效广谱被广泛应用于农业生产,但其残留通过食物链富集易引发人体神经中毒,食品中痕量有机磷残留检测的关键在于预处理环节。本文系统综述食品中有机磷农药残留常见预处理技术,重点分析固相萃取、固相微萃取、分散固相萃取、磁性固相萃取的原理与应用特性,总结各技术的性能短板,提出多技术联用是未来预处理技术高效化、精准化、绿色化的核心发展方向,为食品有机磷残留检测的标准化与高效化提供技术参考。

关键词

有机磷农药; 固相萃取; 离子液体; 分子印迹模板; 纳米材料

1 研究背景与意义

有机磷农药 (Organophosphorus, OPs) 凭借高效广谱、易生物降解的特性,在农业病虫害防治中应用广泛,是保障农作物产量的重要农资。但受不规范施用、残留管控不严等因素影响,部分食品中有机磷农药残留超标问题频发,其可通过食物链富集,长期或过量摄入会引发人体中毒,严重威胁饮食安全与公众健康。开展食品中有机磷农药残留相关研究,可优化检测技术,完善残留限量标准与管控体系,对筑牢食品安全防线、保障公众身体健康、推动农产品产业高质量发展及提升我国食品质量安全监管水平,具有重要的理论价值与现实意义。目前,食品中残留的有机磷农药含量很低,因此有必要对有机磷农药的痕量检测展开分析研究。

【作者简介】魏然 (1988-), 女, 中国河南内黄人, 硕士, 工程师, 从事食品检测研究。

2 食品样品的预处理技术

食品基质成分复杂、形态各异,果蔬、粮油等产品常含有糖脂、色素、蛋白质等杂质,在上机分析前需要对食品样品中的目标物进行提取。一方面去除样品中杂质与干扰物质,保护检测仪器免受污染,保障实验结果的准确可信;另一方面,食品中有机磷农药残留量很低,如 GB2763 规定蔬菜中的甲胺磷、甲拌磷、对硫磷中多种有机磷农药残留不得超过 0.01mg/kg,达到痕量级别,需在预处理阶段对食品样品中的目标物进行富集以实现有效检出。现对固相萃取法、固相微萃取法、分散固相萃取法、磁性固相萃取法等几种常见处理方法进行总结研究。

2.1 固相萃取技术

固相萃取 (Solid-Phase Extraction, SPE) 技术基于液-固相色谱理论,通过活化、上样、淋洗、洗脱四个核心步骤用固相填料选择性吸附目标物,使其与杂质分离,以实现富

集净化的目的。固相萃取处理食品基质，不仅富集效果好、净化能力强，同时具有有机溶剂用量少、操作简便等特点，大大简化了实验步骤，目前已成为食品中有机磷农药残留检测的主要预处理技术，被 GB 23200 系列多项国标纳入标准方法。但也应看到，在实际操作中，固相萃取柱在处理基质复杂或过柱体积较大的样品时，会因柱筛板堵塞导致过柱流速缓慢，影响实验效率。

2.2 固相微萃取

固相微萃取 (SPME) 是 1989 年由加拿大滑铁卢大学 Pawliszyn 团队首次提出的无溶剂样品前处理技术。不同于固相萃取技术，固相微萃取技术没有填料，而是由可重复使用的手柄和含高分子固定相涂层的萃取头组成。通过涂覆特定固定相的石英纤维选择性吸附分析物，集采样、萃取、浓缩、进样于一体，无需任何溶剂是一种环境友好型提取技术，同时有效克服了传统萃取方法的基质干扰问题，与气相质谱仪等联用可实现超痕量分析。

喻磊^[1]等人首次应用 SPME 与气相质谱仪、高效色谱仪联用，测定了水生蔬菜荸荠、茭白中毒死蜱、多菌灵等农药残留。实验通过对固相萃取纤维材料 (75 μ m-PDMS/CAD、65 μ m-PDMS/DVB、85 μ m-PA) 的考察、色谱条件的优化等建立了最优实验条件，多种农残回收率均在 71.16% 以上，检出限最低可达 8.0ng/g。

2.3 分散固相萃取

分散固相萃取 (d-SPE) 是 Anastassiades 等 2003 年提出的高效样品前处理技术。d-SPE 同样基于吸附-解吸热力学平衡，但不同的是，该技术改变了传统固相萃取小柱的形式，而是将毫克级固相吸附剂直接分散在样品基质中通过疏水作用、氢键及静电作用将目标物选择性富集出来。因此分散固相萃取技术不仅拥有更大的比表面积，同时避免了萃取柱容易堵塞的问题，通过机械分离如离心或过滤分离出后，以少量有机溶剂洗脱即可联用色谱、质谱仪器检测。

蔡玺晨^[2]等人研究了分散固相萃取对水中农药残留的萃取情况，通过对提取条件的多方面的调试，建立了对甲基对硫磷、乐果、毒死蜱三种有机磷农药提取的最佳条件，回收率在 74%~94% 之间。相较于传统的固相萃取，分散固相萃取在处理基质较复杂的样品时，避开了柱子堵塞的瓶颈，大大提高了实验效率，该方法萃取过程不超过 40min，具有较好的应用价值。

d-SPE 虽有效解决固相萃取柱易堵塞的弊端，但其实际操作需多次离心，易造成实验效率下降。

2.4 磁性固相萃取

Safarikova 和 Safarik 在 1999 年首次提出“磁性固相萃取”这一概念。该方法先将磁性吸附剂分散于样品基质中，目标物借助疏水作用、氢键作用及静电作用吸附于吸附剂表面，随后通过外加磁场实现吸附剂与样品溶液的快速分离，向分离后的吸附剂中加入少量溶剂作为解吸液，使目标物充

分溶解于解吸液中，再次利用磁场分离吸附剂与解吸液，最后收集解吸液，经吹干、定容处理后，即可用于后续色谱分析(操作过程如图 1-1 所示)。可以看出磁性固相萃取 (MSPE) 不仅避免了固相萃取技术在处理复杂基质时易堵塞的弊端，同时也规避了分散固相萃取技术需要多次离心的问题，具有分离快、操作简单、溶剂用量少等优势。

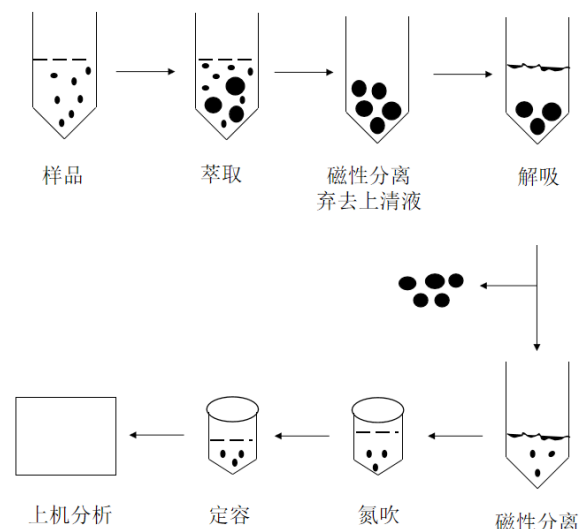


图 1-1 磁性固相萃取技术操作过程

于有伟^[3]等人通过利用肽键修饰磁性纳米材料，对食品中的抗生素、棒曲霉素、色素等进行检测。实验条件优化后，目标物线性范围良好，回收率在 92.2% 以上。方法简捷快速，具有很好的应用价值，在食品安全检测领域具有很大的发展潜力。

于希^[4]等人利用 MNPs/PS_t 磁性聚苯乙烯萃取水样中菊酯类农药，得到较高的灵敏度，定量限在 0.012-0.026ng/mL 之间，回收率在 79.96% 以上。方法便捷可行、经济环保。

3 新材料在固相吸附萃取中的应用

3.1 离子液体

离子液体 (ILs) 是常温下呈液态的纯离子体系。与传统溶剂相比，离子液体具有熔点低、液态范围宽、常温下粘度较大、离子间作用力强、对有机和无机溶剂的可调控性、导电性好、电化学窗口宽等优势。因此，离子液体凭借其独特优势已在诸多领域获得广泛应用。目前，将其与固相萃取技术相结合，应用于食品萃取领域的相关研究与实践，也已取得了阶段性进展

林海禄等^[5]采用 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体作为中空纤维液相微萃取剂，构建离子液体固相微萃取与气相色谱联用技术，成功测定苹果、梨、香蕉、西红柿中的目标物；马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷的富集倍数依次为 132、119、147，回收率 98.8%~104.3%，证实该萃取方法高效可靠。

3.2 分子印迹模板 (MIP)

分子印迹技术是20世纪中期发展起来的一种新方法。1993年瑞典科学家Mosbach等人报道了茶碱分子印迹聚合物,广泛引起了相关研究人员的兴趣。使其应用在固相萃取、临床药物分析等多个领域。分子印迹技术(molecular imprinting technique, MIT)的设计灵感源自免疫学原理。它是印迹分子与功能单体在一定介质中通过共价键或非共价键形成复合物,随后在交联剂的作用下引发聚合反应,将与印迹分子结合的功能基团固定在聚合物骨架中,待聚合反应完成后,在特定条件下将印迹分子从聚合物中洗脱分离,最终在聚合物内部形成与印迹分子在空间结构、结合位点上高度匹配的特异性三维空穴。MIP因其选择性好、可反复使用的优势被广泛地应用在固相萃取、固相微萃取等领域,成为样品前处理的一个热点。

白文^[6]等人通过将毒死蜱与功能单体甲基丙烯酸混合,在交联剂的作用下得到聚合物,以极性溶剂将毒死蜱洗脱得到了可专一“识别”毒死蜱的分子印迹聚合微球。该微球稳定性强、重复利用率高,为有机磷农药残留的高选择性检测提供了新型功能材料支撑,具有良好的实际应用前景。

但是在食品农残检测中,往往需要一次检测多种目标物,MIP因其专一性在日常检测中不具备明显优势,更适用于在单一目标物测定。

3.3 纳米材料

纳米材料是指任一量度在纳米级的材料。它对有机污染物具有卓越的吸附能力,吸附容量越大,吸附耗材用量越少。与传统的固相萃取方式(键合硅胶类吸附剂和非硅胶类吸附剂)相比,纳米材料拥有更大的比表面积和扩散率,在溶剂中能够更快地达到吸附平衡,因此在有机物污染物吸附方面比传统富集方式更有优势。同时由于纳米材料易于功能化修饰,可针对不同的目标物引入不同的官能团,增强对目标物吸附的靶向性。近年来,碳纳米管、金纳米粒子,以及备受关注的磁性碳材料成为固相萃取的热门研究材料。

吕冰婧^[7]等人通过刻蚀金纳米棒程度不同可捕捉到不同的溶液颜色,有机磷农药浓度不同影响双氧水对金纳米棒的刻蚀程度,以此为原理进行测定。该方法简单便捷,但是

由于是目视比色法,所以只能作为半定量手段。

王为中^[8]等人采用碳包覆 Fe_3O_4 作为前处理的固相萃取材料对水体中的拟除虫菊酯类和有机磷类药物进行提取,结合高效液相色谱技术进行联机检测,建立了MSPE-HPLC-UV-VD联用技术,相关系数在0.9992以上,检出限可达 $0.2\mu\text{g/L}$ 。

4 结语

本研究围绕样品前处理技术优化与功能材料应用展开,系统探讨了固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、分散固相萃取(d-SPE)及磁性固相萃取(MSPE)的技术原理。通过引入离子液体、分子印迹模板及纳米材料作为改性剂,显著提升了萃取过程的选择性、吸附容量与分离效率。研究证实,各类技术与功能材料的协同创新,可有效解决复杂样品中痕量目标物的分离富集难题,为食品中有机磷农药残留检测提供了有力的技术支撑。

参考文献

- [1] 喻磊. 固相微萃取在水生蔬菜农药残留分析中的应用研究[D]. 华中农业大学,2014.
- [2] 蔡玺晨. 分散固相萃取-HPLC-QTOF/MS法测定水中农药残留的研究[D]. 苏州科技学院,2015.
- [3] 于有伟. 磁性固相萃取—高效液相色谱在食品安全检测中的应用研究[D]. 山西师范大学,2017.
- [4] 于希. 基于聚苯乙烯磁性纳米颗粒的磁性固相萃取的研究[D]. 吉林大学,2013.
- [5] 林海禄,彭雪娇,闫红. 离子液体液相微萃取-气相色谱法测定水果中3种有机磷农药残留[J]. 理化检验(化学分册),2011,v.47(12):1440-1442.
- [6] 白文. 分子印迹技术在有机磷农药毒死蜱检测中的应用研究[D]. 吉林大学,2011.
- [7] 吕冰婧. 贵金属纳米材料在有机磷农药残留检测中的应用研究[D]. 东南大学,2017.
- [8] 王为中,王向阳,孙小涵,姜大雷. 表面活性剂液相微萃取在白蚁药物残留分析中的应用研究[J]. 中华卫生杀虫药械,2017,v.23;No.118(02):166-169.