

# 我国蔬菜水果农药残留检测技术发展动向 和质量安全控制对策

刘传德, 周先学, 王志新, 鹿泽启, 姚杰, 徐维华, 于波

(农业部果品及苗木质量监督检验测试中心(烟台), 山东 烟台 265500)

**摘要:**着重介绍了我国蔬菜水果农药残留检测技术的发展动向, 简要总结了新近研发和应用的新技术; 针对国内水果蔬菜质量安全监控情况, 分析了影响蔬菜水果质量安全的主要因素, 提出了切实解决蔬菜水果中农药残留超标的关键治理措施和控制对策。

**关键词:** 蔬菜水果; 农药残留; 检测技术; 发展动向; 质量安全; 控制对策

**中图分类号:** S 481<sup>+</sup>.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2010)11-0210-04

我国是农业大国, 也是农药消费大国。农业生产中长期使用农药不但对人畜有一定的毒害作用, 而且也会对环境 and 生物链造成极大的破坏, 进而对生命机体产生“三致”作用(致癌、致畸、致突变)。水果蔬菜上的农药残留问题由来已久。随着人们生活水平的逐步提高, 水果蔬菜质量问题已成为制约我国果蔬产业发展的重要因素, 加强水果蔬菜质量安全控制, 对提高果蔬质量安全水平, 促进果蔬产业健康发展具有重要意义。

## 1 农药残留检测技术发展动向

我国农药残留检测技术起步较晚, 目前常用的残留检测方法多为传统分析方法。该法存在所用溶剂提取法费时、费力, 且易污染环境; 检测方法灵敏度低, 提取净化效率低等, 难以适应目前农残分析, 且不能满足国际限量要求, 特别是出口检验的需求; 同时缺乏适用范围广, 前处理简单、高效灵敏的方法, 大大增加了工作量和分析时间, 给大批量样品检测带来极大困难。随着相关科学的迅速发展, 农药残留检测技术也有了重大进展。不断有新技术应用于农药残留检测工作。农药残留检测技术简单而言包括样品前处理技术和检测技术两个方面。

### 1.1 样品前处理技术

农药残留检测技术自 20 世纪 90 年代以来有许多创新和突破, 国际上一些新的样品前处理技术不断被引入到农药残留检测中, 目前在样品前处理方面, 已报道或已取得广泛应用的新技术主要有超临界流体提取(SFE)、固相萃取(SPME)、加速溶剂提取法(ASE), 基质

固相分散萃取(MSPDE)、分子印迹合成受体技术(MISR)等。其共同特点是: 节省时间, 减轻劳动强度, 节省溶剂, 减少样品用量, 提取或净化效率和自动化水平更高。

**1.1.1 固相萃取法(Solid Phase Extraction, SPE)** SPE 作为净化手段, 是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 与样品中的基体和干扰化合物分离, 然后用洗脱液洗脱, 通常根据待测农药性质、样品种类等选用合适的微型柱和淋洗剂, 从而达到分离与净化目标化合物的目的。该法具有高效、简便、快速、安全、重复性好、便于前处理自动化等特点, 可将试剂用量降低到传统方法的 1/10~1/100。是目前残留分析中样品前处理的主流技术之一。刘长武等用乙腈提取样品, 经 SPE 柱净化浓缩, 采用柱后衍生-荧光检测高效液相色谱法对蔬菜、水果中的氨基甲酸酯类杀虫剂及其代谢产物进行多残留快速测定。

**1.1.2 固相微萃取(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)** SPME 是集取样、萃取、富集和进样一体化的无溶剂制样技术, 是在固相萃取的基础上发展起来的新的萃取分离技术。目前国外采用 SPME 技术分析农残较为成熟, 我国则刚刚起步, 但真正用于农药残留分析的还很少。SPME 是在微量进样器的针头部分涂一层固定液的物质或键合一层固定相, 直接将其浸入液体样品或样品的顶空, 萃取、浓缩后, 随即直接插入 GC 等进样口加热, 脱去有机物质, 使被测物进入分析器。操作时间短、萃取装置轻巧、携带方便, 适合现场取样品。已成为目前农药残留分析方法的研发方向。

**1.1.3 基质固相分散萃取方法(Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction, MSPDE)** MSPDE 是一种崭新的 SPE 技术。该技术是将试样直接与适量反相填料(C8 和 C18)研磨、混匀, 制成半固态装柱、淋洗。MSPDE 可

**第一作者简介:** 刘传德(1963-), 男, 研究员, 现主要从事农产品质量和农药残留检测技术研究。

**收稿日期:** 2010-03-03

直接处理样品,快速分离,适宜于残留组分快速分离和分析自动化。MSPDE浓缩了传统的样品前处理中所需的样品均化、组织细胞裂解、提取、净化等过程,是简单高效的提取净化方法,经MSPDE净化的样品通常可直接进行测定。适用于各种分子结构和极性农药残留的提取净化,在蔬菜、水果的残留农药检测中已得到了广泛应用。

**1.1.4 超临界萃取法** (Supercritical Fluid Extraction, SFE) SFE主要使用超临界状态的CO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>作淋洗剂,兼有气体的渗透能力和液体的分配作用,流出液中CO<sub>2</sub>在常压下挥发,待测物用溶剂溶解后进行分析。SFE速度快、适用范围广。该技术的优点是减少有机溶剂用量,利于保护环境,减少传统方法耗时、耗力的试验步骤,对一些天然产物中的热敏性化合物的提取优势明显,被萃取成分不致氧化、分解、逸散而变质。李新社用超临界二氧化碳流体萃取蔬菜中的残留农药,萃取效率较高,而且不影响样本分析的准确性。

**1.1.5 加速溶剂萃取技术** (Accelerated Solvent Extraction, ASE) ASE是一种在提高温度(50~200℃)和压力(10.3~20.6 MPa)条件下,用溶剂萃取固体和半固体样品的新型自动化前处理方法,其优点是有机溶剂用量少、方法快速、安全、待测组分回收率高。在高温条件下,待测物基体上解吸,溶解动力学过程加快,既可大大缩短提取时间,同时由于加热溶剂具有较高的溶解能力,又可减少溶剂用量。在萃取过程中保持一定压力可提高溶剂沸点,使其保持液体状态,从而保证萃取过程的安全性。

**1.1.6 分子印迹合成受体技术** (Molecularly imprinted Synthetic Receptors, MISR) MISR技术是使拟被印迹的分子或聚合物单体键合,然后将聚合物单体交联,再将印迹分子从聚合物中提取出来,聚合物内部就留下了被印迹分子的印迹。由于需要合成被印迹分子衍生物,但有些化合物的分子无法进行衍生化,故使该项技术的应用受到限制。

## 1.2 农残检测新近广泛采用的新技术

近几年检测技术有所发展,现多采用气相色谱(配有多柱多检测器)、气质联用进行多残留检测。由于农药品种增多,混合使用用量不断增大,因此多残留检测技术无疑将成为农残检测的发展方向。

**1.2.1 双检测器气相色谱检测技术** 气相色谱仪上配以同样2个检测器、1个双塔自动进样器、2个不同极性的毛细管柱。将处理好的样品溶液同时注入2个进样口,样品中组分经不同极性的两根柱子分离,通过各自的检测器定性定量。该方法适合于农药多残留的检测,使定性更可靠。也可将2个不同类型的检测器串联或

并联,达到一次进样同时检测多类农药的效果。

**1.2.2 高效液相色谱检测技术** 高效液相色谱法适于分析高沸点不易挥发的、受热不稳定易分解的、分子量大、不同极性的有机化合物。目前水果蔬菜中几乎所有的氨基甲酸酯类杀虫剂和大多数杂环类有机杀菌剂均可采用HPLC进行测定。

**1.2.3 质谱检测技术** 农药残留分析不仅要准确定量,更需正确定性。质谱仪的引进,不仅可以根据保留时间进行定性,更重要的是可以对未知农药化合物予以定性确证。质谱检测器是一种通用的色谱检测器,不受基质的干扰。目前气相色谱与质谱联机(GC-MS)、液相色谱—质谱联机(LC-MS)及质谱串联(MS/MS)技术已被广泛应用于农药残留检测,是国内外农残检测的极具发展潜力的分析技术。

**1.2.4 酶联免疫技术** 酶联免疫吸附法(Enzyme-Linked Immuno-Sorbent Assay, ELISA)是利用酶标记抗体或抗原,通过抗原、抗体之间发生酶联免疫反应,依靠比色来确定农药残留量。因其具有特异性强、灵敏度高、快速简便、适于现场分析等特点而被广泛应用于农业、环境、生物、医学等许多领域。ELISA方法因抗体制备难度大,而且抗体有特异性,因此只适用于对单一农药残留量的检测分析,不适用于多残留分析。

## 2 水果蔬菜质量安全控制对策

### 2.1 影响蔬菜水果质量安全的主要因素

我国是农药使用大国,年使用量在80~100万t,居世界首位。我国的生物农药应用相对较少,几乎90%以上都是化学农药。目前,80%以上果园的果树病虫害防治仍主要依赖于化学防治,水果蔬菜生产大量施用化学农药,在病虫害防治中常因农药使用剂量、时间、次数不当,导致水果蔬菜农药残留超标,影响到我国水果蔬菜的质量安全,制约了我国水果蔬菜与加工品参与国际市场竞争。

由于我国水果蔬菜的几大主产区,病虫害种类繁多,且发生危害程度严重,化学农药年使用次数和用药种类均较多。据调查一般地区在水果蔬菜主要品种上年防治次数不下10次,有的多达20多次,用药种类有数十种之多。从防治水果、蔬菜病虫害使用大量农药的事实可见,造成蔬菜中农药残留超标的主要原因是农药的过量施用,对水果蔬菜质量安全和产地环境也构成较大的威胁。因此,蔬菜水果中农药残留的来源途径不仅是农药对果菜的直接污染,也包括受农药污染的土壤和水质。

### 2.2 水果蔬菜质量安全监控情况

农业部实施“无公害食品行动计划”以来,组织部级质检中心对全国重点城市蔬菜农药残留开展例行监测

为监控蔬菜农药残留, 提高蔬菜质量安全水平, 发挥了很重要的作用。省级及省级以下农业部门也相继开展蔬菜例行监测, 根据各地生产实际, 确定强制检测的农药残留种类和限量。通过监测发现, 尽管国家加大了蔬菜农残的监管力度, 但是所检部分蔬菜中仍存在氧化乐果、甲基对硫磷等禁用农药残留超标的问题。

目前, 全国性水果蔬菜质量安全监测工作还未启动。人们对蔬菜质量安全较为关注, 但对水果质量安全重视程度不够, 这与水果和蔬菜的消费习惯不同有很大关系。蔬菜多以即食、鲜食型为主, 容易出现质量安全事故, 而水果食用时多数去皮去壳, 急性中毒事故较少。尽管如此, 水果中农药残留超标的问题依然存在, 葡萄、草莓的农药残留问题也比较普遍, 已引起消费者对水果蔬菜质量安全的担忧。水果中农残等有毒有害物质超标的问题已是不争的事实。2003~2006年农业部开展的全国苹果质量安全普查表明, 苹果中依然广泛存在农药和重金属残留超标的问题。另外, 由于果园、菜园长期依赖化学防治产生的不良生态反应, 已严重影响到水果、蔬菜质量安全。

## 2.3 蔬菜水果农药残留的控制

2.3.1 多项措施并举, 切实加强果菜源头农药污染的治理 依法加强和规范农药的销售及使用管理。严禁销售和使用高毒、高残留农药, 尤其要禁止在农作物采收安全间隔期内及水果蔬菜生产上使用高毒、高残留农药, 全面实现农产品质量安全达标生产。要切实解决餐桌污染, 关键要重视对污染源头的治理, 只有控制源头污染, 果菜农药残留超标问题才能得到彻底解决。严格依照绿色、无公害水果、蔬菜生产技术规程、规范, 培育农业标准化生产基地, 综合运用农业、物理、生物等手段防治病虫害, 减少农药对果园和水果蔬菜的污染, 全面实现水果蔬菜质量安全达标生产。加速推广普及水果蔬菜安全生产配套技术, 经常对农民进行培训, 使其在种植活动中自觉、科学、合理地使用农药, 大力普及农业标准化和农产品质量安全知识。

2.3.2 注重产地环境监测, 实行从农田到餐桌全程质量控制 大力发展生态农业、绿色农业、有机农业, 全面开展水果蔬菜重点生产基地的环境监测。组织各级质检中心, 重点对水果蔬菜产地土壤和水质中有机氯、有机磷等类农药残留检测, 对我国水果蔬菜重点产区的产地环境进行全面普查, 以摸清我国水果蔬菜产地环境状况, 为指导水果蔬菜安全生产提供科学依据。从产地和市场二个环节入手, 实行从农田到餐桌全过程质量控制。同时加速制定有利于无公害、绿色、有机农产品发展的扶持政策, 切实保障人民群众的身体健康和生命安全, 使消费者吃上放心水果蔬菜。

2.3.3 加大水果蔬菜质量安全监测力度, 建立水果蔬菜市场准入制度 全面贯彻实施《农产品质量安全法》, 完善水果蔬菜质量标准体系, 适应国际市场需要。当今世界各国政府都认识到了农药残留的危害, 并制定出最大残留量和建立风险控制机制来限制和规范农药的使用。农业部相继颁布无公害绿色水果、蔬菜生产技术规程和《农药安全使用标准》、《农药合理使用准则》等一系列标准、法规。近年来, 欧、日和东南亚等国家制定了更为严格的出口水果蔬菜农残最低残留限量(MRLs)标准, 尤其是2006年5月29日本正式实施了“肯定列表制度”, 水果、蔬菜产品中较以往增加了大量的农残检测项目, 对出口水果蔬菜质量提出了更高的要求。

从我国监管体制出发, 全面贯彻水果蔬菜市场准入制度, 从生产源头和市场通道上严把质量关, 保证消费者吃上放心果菜。除了在水果蔬菜生产基地建立农药残留监测(检测)站外, 政府还应在各大果菜交易市场配备各类检测仪和持证上岗的专职人员, 按照国家标准检测进行检验检测, 把好安全质量关。

加强检测技术攻关和农残标准研制步伐, 尽快制定适应国内外需要的检测标准。由于有些水果蔬菜标准滞后, 不适应国内外对水果蔬菜质量安全的需要, 如现在在水果蔬菜生产中常用的代森锰锌、吡虫啉等农药至今尚未列入水果蔬菜产品质量标准中, 此类标准尚待修改和完善。

## 3 结语

随着超高效农药的进一步的开发应用和样品检测数量的急剧增加, 对农药残留分析检测技术的灵敏度、特异性和快速性提出了更高的要求, 也促使一些新型的、先进的农药残留分析技术得以相继研发和问世, 这些高新技术的应用大大提高了农药残留检测的定性能力和检测的灵敏度、检测量, 从而也扩大了检测覆盖的范围。总体而言, 农药残留检测技术正在向快速、高效、多残留检测、自动化及在线分析方向发展。但有些新技术由于成本高或技术不成熟, 正式推广应用尚需时日。

从果蔬质量安全角度考虑, 大批量蔬菜水果农药残留的检测, 需要快速方便安全的检测技术, 促进我国蔬菜水果中农药残留的分析方法, 朝着更加快速、灵敏的方向发展。因此, 需要制定针对性更强更灵敏的检测标准方法, 才能更客观地对农药残留的安全性和风险性做出客观科学的评价。

针对水果、蔬菜销量大, 禁用农药品种众多, 检测操作简便、快速和准确的要求, 必须研究出更加实用的农残检测方法, 杜绝高毒、高残留农药污染的水果蔬菜进入销售渠道。同时对高毒农药的重点禁用品种的检测技术和方法开展研究, 并在实用性上有较大的突破。

目前国家规定在水果蔬菜上禁用的高毒、高残留农药品种达 20 多种, 据了解, 尽管国家有关部门三令五申禁止在水果、蔬菜生产中使用高毒、高残留农药, 但全国不少地区仍在使⤿久效磷、对硫磷、甲胺磷、氧化乐果和呋喃丹等高毒、高残留农药。建议政府职能部门制定和出台相关的政策和法规, 搞好果农、菜农的素质教育, 加强人们的安全用药意识, 真正从源头上控制农药污染确保水果蔬菜的质量安全。

各级政府职能部门均要启动水果蔬菜例行监测项目, 强化水果蔬菜质量安全监测。健全和完善《农产品安全生产技术规程》、《农药合理使用准则》、《农药残留检测标准》等相关法律法规, 加强全国水果蔬菜质量安全普查的力度, 做好水果蔬菜产前、产中、产后各环节的监控, 不断提高水果、蔬菜质量安全水平。

参考文献

[ 1 ] 王东晖, 车宗贤, 宋政平. 我国农药残留检测技术现状与展望[ J ]. 陕西农业科学, 2006( 4): 74-76.

[ 2 ] 蒋国辉, 郑永权, 董丰收. 等. 农药残留检测技术研究进展[ J ]. 农业质量标准, 2005( 1): 32-36.

[ 3 ] 吴春先, 慕立义. 我国农药残留分析技术发展概况[ J ]. 农药科学与管理, 2002, 23( 2): 13-16.

[ 4 ] 耿昱, 郭寅龙. 固相微萃取/气相色谱/质谱联用技术在农药残留物分析中的应用[ J ]. 分析测试技术与仪器, 2001, 7( 4): 230-235.

[ 5 ] 黄德智, 岳永德, 汤锋. 农药残留分析的研究进展[ J ]. 安徽农业科学, 2002, 30( 4): 523-526, 541.

[ 6 ] 郑和辉, 吕静. 农药残留检测技术进展概况[ J ]. 农药科学与管理, 1997, 62( 2): 10-12.

[ 7 ] 张晓荣, 段敏. 农产品中农药残留检测技术研究进展[ J ]. 陕西农业科学, 2009( 2): 114-116.

[ 8 ] 于佃萍, 王彩梅. 食品农药残留分析的现代进展[ J ]. 吉林粮食高等专科学校学报, 2001, 16( 1): 15-17.

[ 9 ] 郑永权, 姚建仁, 赵静. 等. 蔬菜中拟除虫菊酯类杀虫剂多残留气相色谱法检测[ J ]. 色谱, 1994, 12( 2): 124-125.

[ 10 ] 庄无忌, 周瑜. 毛细管气相色谱法测定果蔬中 20 种有机磷农药的残留量[ J ]. 色谱, 1994, 12( 3): 202-203.

[ 11 ] 刘瑜, 庄无忌. 苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药的超临界流体萃取及

其气相色谱法测定[ J ]. 色谱, 1996, 14( 6): 457-459.

[ 12 ] 余建新, 胡小钟, 邵俊杰. 等. 大口径毛细管气相色谱法测定油脂、果蔬中 20 种有机氯农药的残留量[ J ]. 色谱, 2000, 18( 4): 346-349.

[ 13 ] 段文伟, 郝冬生. 高效液相色谱法同时测定水果中多种农药残留量的方法研究[ J ]. 农药, 1998, 37( 8): 20-22.

[ 14 ] 姚建国, 周卯星. 蔬菜水果中的农药残留分析进展[ J ]. 山西农业科学, 2003, 31( 2): 49-55.

[ 15 ] 陈华才. 简论农药残留量检测中的样品前处理技术[ J ]. 中国计量学院学报, 2002, 13( 3): 240-244.

[ 16 ] 刘长武, 刘潇威. 固相萃取一高效液相色谱法测定蔬菜、水果中的氨基甲酸酯杀虫剂及其代谢物残留[ J ]. 色谱, 2003, 21( 3): 255-257.

[ 17 ] 阮长青, 黄明海. 食品中农药残留的快速检测技术[ J ]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2003, 15( 4): 70-75.

[ 18 ] 刘曙照, 冯大和. 固相抗体直接竞争 ELISA 方法测定小白菜和苹果中甲萘威农药残留[ J ]. 农药学报, 2001, 4( 3): 69-73.

[ 19 ] 冯世得, 王波, 曲红杰. 农药残留分析技术进展概述[ J ]. 黑龙江农业科学, 2005( 3): 27-29.

[ 20 ] 李新社. 超临界流体萃取蔬菜中的残留农药[ J ]. 食品科学, 2003, 24( 6): 124-125.

[ 21 ] 王运浩, 江用文. 食品农药残留与分析控制技术展望[ J ]. 现代科学仪器, 2003( 1): 85-12.

[ 22 ] 陈华才. 简论农药残留量检测中的样品前处理技术[ J ]. 中国计量学院学报, 2002, 13( 3): 240-243.

[ 23 ] 杨曼君. 农药残留分析中的提取新技术[ J ]. 农药科学与管理, 2000, 21( 1): 13-16.

[ 24 ] 查显才. 农药残留研究进展第一卷[ M ]. 北京: 中国农业出版社, 2002.

[ 25 ] 刘长武. 蔬菜水果农药多残留快速扫描技术( MRM ) [ J ]. 天津农林科技, 1999, 12( 6): 9-11.

[ 26 ] 杨振锋, 丛佩华, 聂继云. 等. 我国苹果安全质量现状、存在问题及对策[ J ]. 山西果树, 2004( 4): 26-28.

[ 27 ] 刘传德, 周先学, 牟建进. 果品质量安全监控对策[ J ]. 北方园艺, 2007( 10): 64-65.

[ 28 ] 刘传德, 于波, 徐维华. 等. 苹果中有毒有害物质及综合调控治理对策[ J ]. 现代农业科技, 2007( 13): 117-118.

[ 29 ] 廖新福, 谭慧林, 张志东. 农药残留对农产品的污染及控制对策[ J ]. 农产品加工( 学刊), 2006( 2): 80-82.

[ 30 ] 王大宁, 董益阳, 邹明强. 农药残留检测与监控技术[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

Pesticide Residues in Vegetables and Fruits of China's Technology Development Trends and the Quality and Safety Control Strategies.

LIU Chuan-de, ZHOU Xian-xue, WANG Zhi-xin, LU Ze-qi, YAO Jie, XU WEI-hua, YU Bo

(Ministry of Agriculture Fruit and Seedling Quality Supervision and Testing Center(Yantai), Yantai, Shandong265500)

**Abstract:** Focuses on pesticide residues in vegetables and fruits of domestic detection technology developments and a brief summary of recent research and development and application of new technologies. For the domestic fruit and vegetable quality and safety monitoring of the situation, analyzed about the main factors the impact of the quality and safety of fruits and vegetables. Put forward to solve practical pesticide residues in fruits and vegetables exceeded the key governance measures and control strategies.

**Key words:** vegetables and fruits; pesticide residue; detection technology; development; quality and safety; control measures