

农药残留检测过程中基质效应的研究进展

商鲁宁 (合肥市农业经济技术监督管理总站, 安徽合肥 230091)

摘要 做好农产品中农药残留检测工作是保障农产品质量安全监管的重要环节, 而基质效应是影响农药残留分析定量准确度的关键因素之一。对基质效应的概念及产生的原因进行了阐述, 并重点分析了基质匹配法、基质净化法、同位素内标法等基质效应补偿措施, 以为农产品农药残留检测工作提供参考。

关键词 农药残留; 基质效应; 基质补偿; 分析保护剂

中图分类号 TS207.5⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)12-0073-03

Research Progress of Matrix Effects in Pesticide Residue Detection

SHANG Lu-ning (Hefei Agricultural Economic and Technical Supervision and Management Station, Hefei, Anhui 230091)

Abstract The detection of pesticide residues in agricultural products is an important link to ensure the quality and safety of agricultural products, matrix effect is one of the key factors affecting the quantitative accuracy of pesticide residue analysis. In this paper, the concept of matrix effect and its causes were described, the compensation methods of matrix effects, such as matrix matching method, matrix purification method and isotope internal standard method, were analyzed, in order to provide reference for the detection of pesticide residues in agricultural products.

Key words Pesticide residue; Matrix effect; Matrix compensation; Analytical protective agent

提高农药残留检测结果的准确度, 是保障农产品质量安全监管的重要依据。近年来, 基质效应对农残检测结果准确度的影响受到学者们的高度重视, 对基质效应进行评估已成了农药残留检测方法评价不可或缺的一部分。然而, 在我国农产品农药残留监测工作中, 无论是标准方法还是样品检测报告, 都很少对基质效应给予足够的重视, 这可能与实际检测工作中样品量大、样品种类多样、受检农药参数较多有关。因此, 笔者结合其他学者的研究结果和自身的实践经验, 对基质效应的概念、产生原因以及如何补偿等进行了探讨。

1 基质效应的概念

美国临床实验室标准化委员会(NCCLS)和国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)都将基质效应定义为“样品中除目标分析物以外的其他成分对待测物测定值的影响”^[1]; 欧盟农残分析质量控制规程中对基质效应的定义是“样品中的一种或几种非待测组分对待测物浓度或质量测定准确度的影响”^[2]。基质效应虽然属于干扰的一种形式, 但是它并不等同于干扰, 例如通过改变色谱条件或色谱柱类型可以与被分析组分达到分离的干扰。

2 基质效应产生的原因分析

影响基质效应的因素涉及农药种类、农产品类型、检测仪器原理等多个方面, 因而基质效应对于农产品中农药残留检测结果准确度的影响可以根据这些因素进行分类。

2.1 农药的性质、结构和种类 不同的农药由于自身理化性质不同, 会产生不同的基质效应。例如, 对气相色谱分析而言, 一般来说热不稳定性农药、极性农药, 以及带有氢键结合能力的羟基、氨基、咪唑基、磷酸基类农药, 受基质效应的影响较大。这些农药可以称之为基质效应敏感性农药, 如甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、百菌清等。

2.2 样品的类型和浓度 基质效应的产生依赖于样品的种

类和浓度。受样品溶液中基质的种类、pH、浓度等因素构成的化学环境的影响, 才导致了同种农药在不同样品基质中表现出的基质效应和稳定性差异。例如, 溴氰菊酯 2 个异构体峰的比值在不同基质中差异显著, 溴氰菊酯异构体 2 向异构体 1 的转化在酸性基质溶液中会受到明显的抑制^[3]。Kocourek 等^[4]评价了农药在甘蓝、柑橘、小麦 3 种不同植物提取液中的稳定性, 发现在小麦提取液中的稳定性明显高于其他 2 种。

2.3 检测仪器的类型和色谱条件 不同的检测仪器或者色谱条件同样是产生基质效应的重要因素。Souverain 等^[5]的研究发现, 液质联用仪的 ESI 源比 APCI 源更加容易受到基质效应的影响。在气相色谱或者气相色谱串联质谱仪的检测过程中, 不同的进样模式对基质效应的影响有着巨大的差别^[6], 同时衬管的惰性程度、色谱柱的污染状况、程序升温条件等色谱条件同样会影响到基质效应, 因而做好仪器维护显得尤为重要。

3 基质效应的补偿

考虑到基质效应可能会对农产品农药残留检测结果产生的较大影响, 因此在日常检测过程中, 必须采用一些必要的手段来补偿基质效应, 从而获得更加准确的结果。目前, 常用的基质效应补偿方法有基质匹配标准溶液法、基质多次净化、同位素内标法等。

3.1 基质匹配法 由于基质效应的产生依赖的是被分析样品的基质, 因而采用基质匹配标准溶液法是补偿基质效应的最佳途径。目前, 我国绝大部分农产品质量安全检测中心采用的都是这种方法。然而, 在实际的检测过程中, 该方法却存在着诸多的局限性。基质效应与基质类型关系密切, 欧盟指令^[7]中就规定在使用外标法的情况下, 标准溶液应当尽可能地用于样品溶液中组分相同的溶液来进行配制。而日常的农产品农药残留检测面对的是种类繁多的样品类型, 如果按照要求严格匹配每种样品基质将会增加大量的工作, 同时考虑到获取不含目标农药样品的难度, 将会使这种方法变得

作者简介 商鲁宁(1981—), 男, 山东阳谷人, 农艺师, 从事农产品质量安全检测研究。

收稿日期 2017-03-03

不切实际。

Martínez 等^[8]建议将黄瓜作为蔬菜的通用基质,将西瓜作为水果的通用基质。美国食品药品监督管理局(FDA)则建议使用胡萝卜(代表根类作物)、草莓(代表高含糖量作物)和莴苣(代表高叶绿素作物)作为混合通用基质^[9]。这些方法实际上是严格意义上的基质匹配法的一种让步,可以在大批量样品的筛查过程中采用,而一旦发现超标或疑似超标样品,则需要采用与该样品种类完全匹配的空白基质进行定量矫正。

3.2 基质净化法 样品基质的净化效果越好,消除的可能产生基质效应的共提取物越多,获得的待测溶液与溶剂制备的标准溶液类型就越相近,检测结果受基质效应影响的程度就越小,就可以采用溶剂制备标准溶液进行样品的定量分析。在质谱检测设备尚未普及时,常规的农药残留前处理过程一般都按照提取、净化、浓缩、定容的步骤进行。常用的净化方法包括液液分配法、凝胶渗透色谱法(GPC)、固相萃取(SPE)等。而随着高灵敏度、高选择性的质谱检测仪器的普及,直接稀释法和 QuEChERS 法已经成为各级农产品质量安全检测中心常用的样品制备技术。

尽管采用直接稀释法或 QuEChERS 法进行样品处理能够显著提高样品处理效率,但是这些方法的净化效果却相对较差,基质效应也更加严重。而 GB/T 20769—2008^[10], GB/T 19648—2006^[11]中采用的净化方法是 SPE 净化方法,对于样品的净化效果较为理想,因此受基质效应的影响较小。然而,这 2 种方法的前处理过程较为复杂,并不太适合大批量样品快速筛查。到目前为止,还没有任何一种前处理方法可以完全去除基质成分,即使去除效果较好,往往也牺牲了一部分农药的回收率。综合考虑后,笔者认为,采用不同类型的 QuEChERS 方法纯化填料比例来应对不同种类的水果蔬菜样品,以获得相对干净的样品溶液,是目前应对大批量、多样性农产品农药残留检测的首选方案。

3.3 同位素内标法 通常采用的内标物为性质稳定的农药类似物,如 GB/T 19648—2006^[11]中采用的环氧七氯, NY/T 1380—2007^[12]中采用的三苯基磷酸酯(TPP)等。然而,在实际的检测过程中发现,尽管这些内标物可以在一定程度上补偿由于仪器响应波动造成的结果差异,但实际上这些内标物本身也会在一定程度上受基质效应的影响,因此这种农药类似物内标法并不能很好地解决基质效应问题。

然而,如果在检测过程中,针对一些敏感性的化合物加入同位素内标或氘代内标,不仅可以消除仪器响应对检测结果带来的影响,补偿前处理过程中目标物的损失,还可以显著降低由于基质效应引起的被测物响应值的变化。人们在选择这些同位素内标物的时候应当注意内标物应尽可能和待测物理化性质相似、出峰时间相近,并且不妨碍其他待测物的分析。同位素内标法因此也被认为是一种十分理想的解决基质效应的选择,但是它同样存在很多的局限性,例如大多数农药都没有可售的同位素内标物、同位素内标物价格昂贵等。

3.4 其他补偿方法 基质匹配法、基质净化法、同位素内标法是目前使用较广、效果较为理想的补偿基质效应的方法。除此以外,很多学者在解决基质效应方面进行了大量值得借鉴的尝试,如改进进样技术、引入分析保护剂,及采用统计学的方法等。

改进进样技术主要是针对气相色谱或气相色谱-串联质谱法而言的。传统的热不分流进样技术,由于样品在进入色谱柱之前在相对高温进样口停留时间较长,因此每次进样后难挥发性基质会富集于具有活性位点的玻璃衬管上,并在高温下分解产生引起基质效应的活性或吸附性物质,如此反复积累,从而容易产生基质效应。此后,很多仪器厂商针对这一问题推出了改进的进样技术,例如脉冲不分流技术、程序升温气化进样器(PTV)、直接样品导入技术(DSI)、“脏”样品导入(DMI)技术等,这些方法的共同点就是尽量减少难挥发性或者“脏”的基质组分在进样系统中的残留,从而实现抑制基质效应的目的,同时还可以降低仪器进样系统维护的频率。

分析保护剂又称掩蔽剂,是一种仿效基质保护作用的单一化合物或简单混合物^[13],它一般和被测物具有相似的挥发性,随样品进入进样系统后,能迅速占据衬管上的活性位点,从而保护敏感农药免于被活性位点吸附,进而抑制基质效应,改善色谱峰型,并提升方法的稳定性。目前,常用的分析保护剂包括 3-乙氧基-1,2-丙二醇、古洛糖酸- γ -内酯^[14]、聚乙二醇、橄榄油^[15]等。

除了在前处理或检测过程中进行尝试外,一些学者还尝试了采用数据统计学的方法来校正由于基质效应造成的结果误差^[16-17]。该方法是利用纯溶剂标准曲线校正基质匹配校正曲线获得校正因子,从而建立一个统计校正模型,这就要求系统环境和操作条件必须始终处于稳定状态。然而在实际检测中,仪器的灵敏度会不断变化,溶剂校准曲线难以保持稳定,这就导致该方法在实际应用中的效果并不理想。

4 结论

大量的研究表明,基质效应对检测结果的准确度产生重大影响,但是由于基质效应产生的原因复杂、来源多样,因此现阶段还很难从根本上消除基质效应的影响。因此,后续的研究除了要探明产生基质效应的产生机理,还应当积极寻求更加方便、普适的补偿措施。在现阶段的农产品农药残留检测工作中,分析人员在开展农药残留检测项目时,必须对目标分析物的基质效应进行考察评估,并采取一定的措施来消除或补偿基质效应。

参考文献

- [1] NCCLS. Evaluation of matrix effects; Proposed guideline; EP14-P[S]. Wayne, PA: NCCLS, 1998.
- [2] Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis. Guidelines for residues monitoring in the European Union; SANCO /1047 6 /2003[S]. EU, 2003.
- [3] 黄宝勇. 果蔬中农药多残留的气相色谱-质谱方法与基质效应的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005: 45.
- [4] KOCOUREK V, HAJŠLOVÁ J, HOLADOVÁ K, et al. Stability of pesticides in plant extracts used as calibrants in the gas chromatographic analysis of residues[J]. J Chromatograph A, 1998, 800(2): 297-304.

- [5] SOUVERAIN S, RUDAZ S, VEUTHEY J L. Matrix effect in LC-ESI-MS and LC-APCI-MS with off-line and on-line extraction procedures [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1058(1/2): 61–66.
- [6] PATEL K, FUSSELL R J, GOODALL D M, et al. Analysis of pesticide residues in lettuce by large volume-difficult matrix introduction gas chromatography - time of flight-mass spectrometry (LV-DMI-GC-TOF-MS) [J]. *Analyst*, 2003, 128(10): 1228–1231.
- [7] The Commission of the European Communities. Directive 2002 /657 /EC, Official Journal of the European Communities L 221 [S]. EC, 2002; 8–36.
- [8] MARTÍNEZ VIDAL J L, ARREBOLA F J, FRENICH A G, et al. Validation of a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for analysis of pesticide residues in six food commodities. Selection of a reference matrix for calibration [J]. *Chromatographia*, 2004, 59(5): 321–327.
- [9] MERCER G E. Determination of 112 halogenated pesticides using gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring [J]. *J AOAC Int*, 2005, 88(5): 1452–1462.
- [10] 庞国芳, 李岩, 范春林, 等. 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法; GB/T 20769—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [11] 庞国芳, 刘永明, 范春林, 等. 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品

残留的测定 气相色谱-质谱法; GB/T 19648—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

- [12] 潘灿平, 张微, 王一茹, 等. 蔬菜、水果中 51 种农药多残留的测定 气相色谱-质谱法; NY/T 1380—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [13] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法 [J]. *色谱*, 2008, 26(1): 98–104.
- [14] CAJKA T, MASTOVSKA K, LEHOTAY S J, et al. Use of automated direct sample introduction with analyte protectants in the GC-MS analysis of pesticide residues [J]. *J Sep Sci*, 2005, 28(9/10): 1048–1060.
- [15] 许秀丽, 赵海香, 李礼, 等. 分析保护剂补偿基质效应-气相色谱-质谱法快速测定水果中 40 种农药残留 [J]. *色谱*, 2012, 30(3): 267–272.
- [16] MARTÍNEZ-GALERA M, LÓPEZ-LÓPEZ T, GIL-GARCÍA M D, et al. A comparative study of the correction of systematic errors in the quantitation of pyrethroids in vegetables using calibration curves prepared using standards in pure solvent [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 375(5): 653–660.
- [17] CUADROS-RODRÍGUEZ L, GARCIA-CAMPAÑA A M, ALMANSALÓPEZ E, et al. Correction function on biased results due to matrix effects application to the routine analysis of pesticide residues [J]. *Analytica chimica acta*, 2003, 478(2): 281–301.

(上接第 42 页)

5 微生物修复技术

微生物在生物修复技术方面也担当着重要角色,更是在土壤重金属污染修复中起着特殊作用。由于微生物能够亲和吸附土壤中的重金属,从而使土壤重金属毒性降低。在重金属污染较严重的土壤中,往往存在着类似真菌和细菌等耐重金属的微生物,它们虽然难以使重金属降解,但其能通过改变重金属的物理化学特性等多种作用形式来制约重金属的迁移转化,直至使土壤重金属毒性降低,达到修复目的。

微生物对土壤重金属活性的影响主要从吸附作用、溶解作用、氧化还原作用和菌根真菌作用对重金属污染土壤进行修复 4 个方面体现^[22]。目前,我国利用微生物修复土壤环境可在一定程度上取得相当好的经济效益和生态效益,且还具有成本低、二次污染少的优点;但由于其吸附累积的容量有限,使该方法在实施过程中受到一定局限。因此,在处理土壤重金属污染问题上,需要将微生物修复技术与植物修复等其他生物修复技术相结合,从而实现土壤重金属污染的有效治理^[3]。

6 展望

目前,土壤重金属污染问题越来越严重,重金属污染问题备受重视,不断地有研究者表示需要对土壤重金属污染修复进行更全面、更深入的探究,而土壤重金属污染的生物修复技术目前是世界各国的环保行业研究的重要组成部分,取得了相当好的成绩。今后应该将生物修复和物理化学修复等其他技术有效结合,共同为国际环保事业做出贡献。

参考文献

- [1] 俄胜哲, 杨思存, 崔云玲, 等. 我国土壤重金属污染现状及生物修复技术研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(19): 9104–9106.
- [2] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展 [J]. *土壤*

通报, 2004, 35(3): 366–370.

- [3] 张艳, 邓扬梧, 罗仙平, 等. 土壤重金属污染以及微生物修复技术探讨 [J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(1): 63–66.
- [4] 郝喜海, 罗浩, 衣潇鹏. 我国重金属污染现状与微生物修复技术 [J]. *广州化工*, 2013, 41(11): 42–44.
- [5] 杨飞黄. 论我国土壤重金属污染现状及其防治措施研究进展 [J]. *工程管理前沿*, 2015(5): 197–201.
- [6] 刘培桐, 薛纪渝, 王华东. 环境学概论 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [7] 房存金. 土壤中主要重金属污染物的迁移转化及治理 [J]. *当代化工*, 2010, 39(4): 458–460.
- [8] 宋书巧, 吴歆, 黄胜勇. 重金属在土壤-农作物系统中的迁移转化规律研究 [J]. *广西师范学院学报(自然科学版)*, 1999, 16(4): 87–92.
- [9] 郭亚平, 胡曰利. 土壤-植物系统中重金属污染及植物修复技术 [J]. *中南林学院学报*, 2005, 25(2): 59–62.
- [10] 韦友欢, 黄秋婵. 铅对人体健康的危害效应及其防治途径 [J]. *微量元素与健康研究*, 2008, 25(4): 63–64.
- [11] 邓家胜, 阮玲, 时维静, 等. 安徽三大药菊矿物元素和重金属的检测 [J]. *安徽科技学院学报*, 2014, 28(2): 22–26.
- [12] 丁佳红, 刘登义, 储玲, 等. 重金属污染土壤植物修复的研究进展和应用前景 [J]. *生物学杂志*, 2004, 21(4): 6–9, 20.
- [13] 王晶, 尹国勋. 污染土壤植物修复研究现状与存在问题 [J]. *广东化工*, 2010, 37(1): 82–83, 97.
- [14] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属污染植物修复技术的研究与应用现状 [J]. *地球科学进展*, 2002, 17(6): 833–839.
- [15] 董社琴, 李冰雯, 周健. 超积累植物对土壤中重金属元素吸收机理的探讨 [J]. *太原科技*, 2004(1): 64–66.
- [16] 刘平, 仇广乐, 商立海. 汞污染土壤植物修复技术研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2007, 26(6): 933–937.
- [17] 鲍桐, 廉梅花, 孙丽娜, 等. 重金属污染土壤植物修复研究进展 [J]. *生态环境*, 2008, 17(2): 858–865.
- [18] 黄艺, 陈有键, 陶澍. 菌根植物根际环境对污染土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 形态的影响 [J]. *应用生态学报*, 2000, 11(3): 431–434.
- [19] 李琦, 韩亚芬. 煤矿区农田土壤-豆类作物系统的重金属富集状况及风险评估 [J]. *安徽科技学院学报*, 2015, 29(1): 47–52.
- [20] 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 土壤重金属污染的植物提取修复技术及其应用前景 [J]. *农业环境保护*, 2000, 19(3): 179–183.
- [21] 褚贵新, 任岗. 重金属污染土壤的植物修复技术的研究进展 [J]. *石河子大学学报(自然科学版)*, 2001, 5(4): 342–346.
- [22] 阎晓明, 何金柱. 重金属污染土壤的微生物修复机理及研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2002, 30(6): 877–879, 883.