

水产品中农药残留检验检测方法研究进展

王爱英, 刘红彩, 李娜, 孙栋, 曹丽丽, 杨艳艳

山东省淡水渔业研究院, 山东 济南 250013

DOI: 10.61369/SSSD.2025100002

摘要 我国是水产品生产和消费大国, 水产品是我国居民获取优质动物蛋白质的重要来源之一。但是由于养殖户不规范使用农药, 导致水源被污染, 水中残留的农药富集到水产品中, 造成水产品中农药成分超标, 对人体健康、生态环境造成了破坏。本文分析了水产品中农药残留的来源与危害, 分析萃取法、免疫检测、色谱-质谱联用技术和纳米技术在水产品农药残留检验检测中的应用, 旨在促进水产品行业健康发展。

关键词 水产品; 农药残留; 食品安全; 检验检测

Research Progress on Detection Methods for Pesticide Residues in Aquatic Products

Wang Aiying, Liu Hongcai, Li Na, Sun Dong, Cao Lili, Yang Yanyan

Shandong Freshwater Fisheries Research Institute, Jinan, Shandong 250013

Abstract China is a major country in the production and consumption of aquatic products, which are one of the important sources of animal protein for Chinese residents. However, due to the non-standard use of pesticides by farmers, water sources are polluted, and the residual pesticides in water accumulate in aquatic products, resulting in excessive pesticide components in aquatic products, which cause damage to human health and the ecological environment. This paper analyzes the sources and hazards of pesticide residues in aquatic products, and discusses the applications of extraction methods, immunoassay, chromatography-mass spectrometry and nanotechnology in the detection of pesticide residues in aquatic products, aiming to promote the healthy development of the aquatic product industry.

Keywords aquatic products; pesticide residues; food safety; detection

引言

近几年来, 农药在农业生产中的应用越来越广泛, 很多企业、养殖户农药使用不规范, 致使农作物和水源受到污染, 农作物和水源中的农药富集到鱼、虾和贝类等水产品中, 导致水产品中农药残留量超出安全标准, 严重威胁水产品质量安全和人类健康。同时, 国际市场需求复杂化, 越来越多的国家和农产品实施技术性贸易措施, 水产品出口遭受严峻考验, 2021年日本卫生劳动和福利部试图将部分水产动物中2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-滴)最大残留限量由1 mg/L降低到0.01mg/L^[1]。长久以来, 我国对水产品质量安全的监测主要集中在兽药残留上^[2-3], 近近几年, 才陆续增加了菊酯类、除草剂等农药监测参数, 因此可能影响到对水产品质量安全中农药残留的关注。为了降低水产品中农药残留对人类健康的风险, 保障我国农产品质量安全, 增强国际市场竞争力, 推进规范水产品中农药残留检测技术和服务至关重要。本文综述了水产品中农药残留的来源与危害, 萃取法、免疫检测、色谱-质谱联用技术和纳米技术在水产品农药残留检验检测中的应用, 旨在为推进水产品中农药残留技术提供参考。

一、水产品中农药残留的来源与危害

(一) 农药来源途径

1. 养殖者滥用农药

养殖水产品中的农药残留主要为滥用的杀菌剂和杀虫剂等, 生产中常用有机磷农药杀灭体外寄生虫等。金慧玲等认为部分水产品养殖户为了避免鱼类生病, 违规在饲养水域投放杀菌剂、杀虫剂等药物, 导致农药富集到鱼类、贝壳类和虾类等水产品体内, 从而导致水产品有机磷农药残留严重超标^[4]。王守英对崇明地区养殖环境和水产品进行农药残留调查, 调查结果显示: 水产品中乙氧喹啉、扑草净和辛硫磷检出频率较高^[5]。

2. 水体中农药残留严重超标

彭汝林等认为由于农业生产农药使用量过大, 大量农药残留在水中, 容易通过水环境进入到鱼类、虾类和贝类等体内, 导致农药在水产品体内大量富集。一旦这些农药残留超标的水产品流入市场, 容易造成“病从口入”, 严重威胁消费者健康^[6]。

(二) 对人体健康的危害

渔业生产中经常采用有机磷农药对水体生物中的寄生虫进行消杀, 并定期对水中微生物进行消杀, 避免他们与水体生物争抢氧气, 从而提高水体生物存活率, 却导致水生生物中有机磷和氯农药残留过高, 对人类健康造成了危害。方灵等认为水产品中的农药残留会影响人的神经系统, 如果人体长期食用农药残留超标的水产品, 会对人类

神经、免疫、心血管等系统产生毒性作用^[7]；有些农药具有致癌、致畸和致突变作用，或者具有潜在“三致”作用；养殖环境和水产品中农药残留的现象极为普遍，对人体健康造成了极大威胁。

（三）对生态环境的影响

彭中校等认为为了满足提高农作物产量、最大化收益的需求，农药在农业、渔业生产中的应用不可避免，导致农药通过土壤、农作物和地表径流渗透进水生环境中，对水中藻类、微生物和水生生物造成了破坏，并损害了水中食物链^[8]。受污染的水体会对藻类、浮游生物造成破坏，影响了水生物种的丰富性，对整个生物链、生态环境造成不可逆的破坏。

二、水产品中农药残留前处理方法和检验检测方法

（一）水产品中农药残留样品前处理方法

样品前处理是农药残留检测中的关键步骤，直接影响检测结果的准确性和可靠性。水产品主要成分是蛋白质和脂肪，残留的农药被提取出来的同时大量脂肪也被提取出来，提取液除脂净化非常重要。常见的样品前处理方法包括液液萃取、固相萃取、凝胶渗透色谱净化法、基质固相分散萃取法、固相微萃取法、液相微萃取法、微波辅助萃取法和超临界流体萃取技术等。液液萃取、固相萃取、固相微萃取法操作简单、成本低，但分离效率低；基质固相分散萃取法和微波辅助萃取法高效、试剂用量少、污染少，但不易实现自动化；凝胶渗透色谱净化法和超临界流体萃取技术效率高、效果好，但仪器设备昂贵，不易推广；液相微萃取法效果和灵敏度好，试剂消耗少，但精密度要求高^[9]。虽然萃取方法各有优缺点，但检测过程中可根据待测目标化合物和实际条件，为选择农药残留的最佳方法提供参考。

（二）检验检测方法

1. 免疫检测技术在水产品农药检验检测中的应用

免疫检测技术包括：放射性免疫分析、酶免疫分析/酶联免疫吸附分析法、免疫传感器分析等技术。目前水产品农药残留检验检测中应用最为广泛的是酶联免疫吸附分析法，选用特殊抗体和抗原，根据抗原和抗体的可逆结合反应来判定农药残留成分和剂量^[10]，这种检验检测方法原理是化学物质在动物体内的免疫抗体原理，黄惠威等建立了间接竞争酶联免疫分析方法，快速检测氟乐灵农药^[11]。酶联免疫法具有灵敏度高、检验快速和操作简单等优点，适用于大量样品的快速检测，可以高效检测水产品农药残留。但是这种检测技术只能针对已知污染物，对于多种未知的污染物样品检测时却无能为力；抗体的制备过程复杂费用较高，且抗体的免疫学特性将直接影响检测方法的灵敏性和稳定性等指标，以上技术局限性大大影响了该技术的应用范围和领域^[10]。

2. 色谱-质谱联用技术在水产品农药检验检测中的应用

现行的农药多残留检测技术主要以色谱-质谱联用为主。对于热不稳定或者受热易降解的农药，宜用液相色谱-质谱联用仪进行分析，易挥发组分则比较适合采用气相色谱-质谱联用仪进行检测^[12]。区别于利用保留时间定性、容易出现假阳性结果、检测灵敏度低等的色谱法，色谱-质谱联用技术兼具了色谱和质谱分析的优点，串联质谱的多级质谱分析技术日臻成熟，能够有效区分结构相似的化合物，减少基质干扰和假阳性的发生^[12]。成蕊等建立了液相色谱-

四极杆-飞行时间质谱法同时检测酸枣仁中151种农药和15种真菌毒素的方法^[13]。质谱通过对母离子和子离子进行扫描，确定定量离子和定性例子，从而精准确定农药成分，提高检测效率和检验结果准确性^[14]。串联质谱仪器分析时间短，抗干扰能力强，灵敏度和准确度高，为水产品中多农药残留分析提供了快速的检测方法。

3. 纳米技术在水产品农药检验检测中的应用

随着人工智能、大数据、传感器和纳米技术飞速发展，纳米免疫技术在水产品农药残留检验检测中的应用成为研究热点，有效提高了农药残留检验准确性、促进了农药残留检验智能化发展。纳米免疫技术运用了纳米技术和免疫学原理，可以利用纳米材料放大特性对水产品中的农药残留进行检验，逐步放大抗体与抗原反应、农药分子特异性，实现高灵敏度检测，快速检测出样品中含有的农药成分。全国农药学科教学科研研讨会上有学者提出利用纳米传感器进行农药残留进行快速检测，这一技术金纳米粒子的离子体共振效应对水产品农药残留进行监测，可以检测出样品中极微量的农药成分，缩短了农药残留检验时间，降低了降低成本，适用于水产品农药残留快速检测^[15]。

三、展望

食品安全是产出来的，也是管出来的。水产品是我国食品安全管理的重要组成部分，也是渔业高质量发展的重要基础，需要行业和政府共同发力，主管部门要加强监管，实现风险源头管控、过程严管，改善水产品质量安全状况和针对水产养殖农药使用的监管效能；行业也应加大对水产品农兽药残留检验领域的研究投入，依靠新科技提升检测手段，持续提高水产品农药检验前处理效率和检测的灵敏度，筑牢水产品安全长城，促进水产品行业健康发展。

参考文献

- [1] 对《日本有关2,4-二氯苯氧乙酸最大残留限量的通报》的评议 [Z].
- [2] 王维茜, 杜业刚, 陈玉浩. 水产品中农药残留国内外标准体系分析与检测方法研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(1): 3690-3696.
- [3] 吴鸿敏, 孙栋. 近年来水产品主要药物风险因素分析及监管建议 [J]. 中国渔业质量与标准, 2024, 14(6): 49-50.
- [4] 金慧玲, 刘真真, 范晓民, 等. 磁性“一步法”-液相色谱-串联质谱法测定水产品中28种有机磷农药残留 [J]. 分析化学, 2024, 52(03): 419-439.
- [5] 王守英. 高压液相色谱-高分辨质谱快速筛查养殖环境及水产品中农药残留的研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- [6] 彭汝林, 曾婷, 朱雨田, 等. QuEChERS 结合气相色谱-串联三重四极杆质谱快速测定水产品中100种农药残留 [J]. 食品科技, 2023, 48(08): 278-286.
- [7] 方灵, 韦航, 黄彪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中70种农药残留 [J]. 分析科学学报, 2022, 38(03): 290-296.
- [8] 彭中校, 张华威, 李佳蔚, 等. 水产品中酰胺类除草剂及其代谢物的气相色谱-质谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2022, 41(03): 403-408.
- [9] 曾卿春, 张龙翼, 张峯, 等. 水产品中农药残留检验检测方法研究进展 [J]. 保鲜与加工, 2020, 20(02): 233-238.
- [10] 赵晓丽, 谢书越, 陈炎, 等. 免疫分析技术在农产品农兽药残留检测中的应用 [J]. 中国检验检测, 2020, (3): 17-20.
- [11] 黄惠威, 刘凤银, 曾思敏, 等. 氟乐灵抗体的制备及其酶联免疫分析方法的建立 [J]. 现代食品科技, 2022, 38(1): 345-354.
- [12] 杨丽娜, 肖丽恒, 黄婧婧. 基于气相色谱-串联质谱的食品农药残留检测分析 [J]. 中外食品工业, 2024, (20): 75-77.
- [13] 关文碧, 杨晓静, 郑媚丹, 等. 水产品中5种环境激素农药LC-MS/MS快速检测方法 [J]. 食品工业, 2023, 44(02): 304-307.
- [14] 周敏, 赵月钧, 钟寒辉, 等. 冷冻去脂/分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法快速测定水产品中43种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(03): 881-887.
- [15] 杨昌平, 李俊祥. 纳米技术在食品中农药残留快速检测中的应用与实验结果 [J]. 中外食品工业, 2024(16): 45-47.