

水体中农药残留有机物的检测与去除手段研究进展

孙瑞一

北京化工大学昌平校区

DOI:10.32629/eep.v3i3.721

[摘要] 水体中的农药残留问题主要是由于农药使用量过大,一些残存农药通过直接或者间接的方式进入水环境所导致的,由于农药的毒性强、稳定性好,非常容易通过水环境富集进入到人体内,对人类的身体健康造成严重的损害。因此对于水体中农药残留的检测分析以及去除手段的研究是非常重要的。本文介绍了水体中农药残留有机物的形成机制及现状,总结了农药残留检测中前处理方法和检测分析技术的发展。对农药残留去除手段的研究进展进行了综述,并且对当前水体中农药残留检测治理领域存在的问题和未来的发展情况做了分析和展望。

[关键词] 农药残留; 水体; 检测分析技术; 去除方法

引言

水环境污染所造成的问题一直是人们所关注的热点,水环境的污染会造成很多不良的后果,比如危害人体健康、降低农作物的产量和质量、影响渔业生产、制约工业发展甚至可能加速生态环境的退化和破坏。

我国是种植业大国,农药在种植业中起到了不可或缺的重要作用。农药的合理使用对于农作物种植过程中预防虫害、抵御疾病以及抑制杂草生长等方面有很大的帮助,对促进农作物增产起着非常重要的作用。但是,随着我国农药的生产量和需求量的不断增加,田间的大量使用会使得一些农药残存暴露于环境之中,进入到水环境中去,导致人类受到农药危害的风险增加。

因此,农药残留方面的研究就变得越来越重要。为了控制和监测残留物和污染物,国内外科学工作者采用了很多手段和仪器进行了分析检测。传统的检测技术包括液相色谱、液质联用法、气相色谱、气质联用、免疫吸附法和毛细管电泳法^[1]。随着技术手段的不断发展,在农药残留检测领域中也出现了一些新型方法比如生物传感器的监测技术和分子印迹技术等^[2]。在低的检测限下,传统的方法灵敏度更高、选择性更好,但是自动化程度较低,前处理工作比较复杂,需要操作人员具有较高的操作水平。新型的检测技术不仅仅可以保留传统方法的优势,也可以减少操作的复杂性,更适于进行推广。

对于农药残留问题,国内外的报道中已经规定了明确的水体中最大允许所含农药残留量。一些研究者也对我们国家的水域做了农药残留的调研。对于农药有机物含量超过一定标准的水体,传统的方法有化学降解法,主要包括光降解法和水降解法。由于水体中农药残留相对于土壤来说更加难以处理,目前主要采用的其他方法还有辐照法、纳米技术、超声协同臭氧与生物膜组合法^[3],其中利用生物降解农药的方法正在得到越来越广泛的重视。

1 水体中农药残留的产生因素及现状

1.1 水体中农药残留的种类和危害

农药的种类非常繁杂,目前世界上有成千个品种类型。随着时代的发展和进步,生产的实际需要和生产力的大幅提升对于农药的要求也越来越高,越来越多新品种的农药被研制出来。

通常可以根据农药的结构和作用机理对于常见农药进行分类划分。水体中常见的农药一共有三大类,分别是有机氯类农药、有机磷类农药和氨基甲酸酯类农药。

1.1.1 有机氯农药:有机氯农药可以防止作物遭受虫害,其中主要的作用成分是含有氯元素的有机化合物。由于它的蒸汽压较低,挥发性很小,因此容易滞留于环境之中。除此之外,有机氯农药的结构非常稳定,具有很

强的脂溶性,人体内的酶对它的降解作用很差。一旦通过食物链传递到体内有可能会在肝脏中累积,危害人们的身体健康。

1.1.2 有机磷农药:有机磷农药的主要作用成分是含磷的有机化合物。这类农药由于其药效比较好,应用比较广泛。和有机氯农药不同,这类农药在人体内相对容易被降解,滞留时间短。但是它的残留物容易残存于地表水中,可能通过日常饮水进入人体中。一旦摄入超过一定剂量,可以抑制人体内的胆碱酯酶,导致乙酰胆碱发生积累作用导致人体中毒,发生功能性紊乱等,严重可能导致死亡。

1.1.3 氨基甲酸酯类农药:氨基甲酸酯类农药的结构中含一个甲基基团,难溶于水,易溶于丙酮,化学性质不太稳定,在高温和碱性条件下易水解。施用后,容易受外界条件影响而分解。氨基甲酸酯类农药中高毒和剧毒类的品种比较多,比如涕灭威、克百威等。残留于水体中,如果人体摄入可能导致肝功能受到损害^[4]。

1.2 水体中残留农药的形成机制

我国农药的生产和使用都非常广泛,农药的长期使用,已经开始威胁到水环境的安全。统计数据表明我国平均每年的农药使用量巨大,大约有80%的农药会直接或间接地进入到我们生存的环境中去,最终破坏生态平衡。

水中农药残留的主要来源是:(1)农药生产行业排放不当,导致含农药废水进入正常水体;(2)对作物进行农药喷洒时沉降于水中;(3)施用的农药污染地表径流后汇集到其它水体;(4)土壤中的残存农药通过渗入、溶解等方式进入水体。

水体中的残存农药去处是:(1)生物降解;(2)水解、光解后转化成无毒或者低毒的简单结构分子;(3)长期累积会导致食物链逐级传递现象,进入人体,危害人类健康。

农药的物理性质和化学性质是造成水体污染的重要因素:(1)农药在水中的溶解性越好,越容易随着水的流动传播到更远的地方,波及健康水体。位于农田附近的地表水最容易接触农药,因此污染严重;地下水虽然不容易被污染,但是被污染则很难处理。(2)农药的稳定性高、毒性大,不易被降解。水生生物对农药极为敏感,是直接受害者,会产生中毒反应。

1.3 水体中农药残留现状

目前对水体中农药残留检测做得较多的一类农药类型是有机氯农药,因为它在环境中的代谢降解速率最慢,对于环境产生的危害也最大。目前在水体方向的研究集中于地下水水体中、河流水体中以及湖泊水体中有机氯农药的残留情况。

1.3.1 地下水源中农药的残留。由于土壤有过滤的作用,可以保护地下水不受到污染,所以地下水是比较干净的。但是,农药却可以通过土壤渗透

到地下水中。有机氯农药对地下水的污染在不同的地理区域表现出不同的污染水平。

1.3.2 江河流域中农药的残留。我国江河领域也存在着不同程度的有机氯农药污染。刘翠翠等做了黄浦江水域的有机氯农药采集,结果表明黄浦江存在有机氯农药残留,不过庆幸的是污染处于较低水平。

1.3.3 湖泊系统中农药的残留。黄婉玉等进行了百花湖水体中有机氯农药的检测,实验数据显示,有机氯农药的检出率接近100%,表明有机氯农药残留普遍存在于百花湖水体中。

我国地下水、地表水、湖泊水体都受到了不同程度的有机氯农药的污染,但都低于地表水和地下水环境质量的限值。尽管如此,人们还是应该予以一定的重视,毕竟在这些水环境中已经出现了本不该存在的农药残留。

2 水体中农药残留的检测方法

2.1 样品前处理方法

传统的样品前处理方法有两种,分别是液液萃取法和固相萃取法,广泛用于对目标检测农药的富集,便于检测,使检测精度提高。随着科技手段的进一步发展以及人们对水体中农药残留研究的广泛关注,Anastassiades等提出了QuEChERS提取法,结合了许多排除干扰物的方法的优势,使得回收率得到了进一步的提高。目前,更加新兴的样品前处理方法由Han等人提出,是一种基于多壁碳纳米管的简单快速的多重过滤净化方法(m-PFC),由于其更简单的操作步骤以及更优的分离富集效果,具备了较好的应用前景。

除上述前处理方法外,还有其他微萃取方法,如连续流微萃取CFME和滴流-微萃取CDSDF-ME。这些样品前处理的方法优缺点总结如表2-1,是检测水体中有机农药残留的重要一步。

表2-1 农药残留常用的提取净化方法

Table 3-1 Extraction and purification methods for pesticide residue detection

前处理方法	优点	缺点
液液萃取	操作简单、准确可靠 提取净化一体化 适于不同的仪器分析 对各类农药均适用	溶剂耗量大 耗时耗力
固相萃取	净化效果好 稳定性好 适用范围广	前处理操作繁杂 需有机溶剂提取
QuEChERS 提取法	适于不同极性目标物 操作简单 快速提取净化	富集能力不足
其他方法如 m-PFC	易于操作 快速高效 环境友好	净化材料制备复杂 方法稳定性不足 耗时长等

2.2 检测技术

所谓农药多残留检测技术指的是在一次残留分析中可以同时对多种农药进行定量和定性。农药多残留技术应用非常广泛,传统的检测技术包括液相色谱、液质联用、气质联用法。近年来,酶联免疫吸附等方法以及基于生物传感器的监测技术和分子印迹技术等也在农药残留检测研究领域被广泛关注。

水环境中的农药残留与别的基质有比较大的区别,由于其中农药残留量相对较低,在检测技术方面所需要的精度就更高。

2.2.1 免疫分析法。随着科技的进一步发展,在最近的科学进展中,酶联免疫技术作为一种以抗体-抗原相互作用为基础的新技术,能够对农药残留进行快速检测。这种方法灵敏度很好,选择性佳而且仪器简便。2011年,Wang课题组提出了生物素-亲和素扩展的酶联免疫吸附方法用以测定有机磷农药的含量。与传统方法相比,这种生化分析方法尤其对于分子量非常大的极性农药检测方面准确度更高,匹配性更好,在农药检测技术领域有非常良好的应用前景。

2.2.2 毛细管电泳法。Li课题组制备了一种可以特异性识别一种有机磷农药的分子印迹物,从而设计研发出了一种将生化分析和毛细管电泳方法结合的方法,对于敌百虫这类农药的检测灵敏度非常高。在最佳条件下,该方法的回收率为102%。但是毛细管电泳法存在检测限偏高的缺陷,未来或将向与以其他高灵敏度的检测手段结合的方向发展。

2.2.3 光谱分析法。光谱分析方法在有机物农药残留的检测方面也占了非常主导的地位。在光谱检测中,荧光光谱法、拉曼光谱法和近红外光谱法是应用比较广泛的三种光谱检测方法。近些年来,由于对指纹区更加高强的分析能力,拉曼光谱的应用越来越广泛,可以增强目标产物的出峰强度,适用于痕量组分分析,在检测农药残留方面优势很大。

2.2.4 新型检测技术。(1)生物传感器技术。2012年,Tao课题组为了构建高灵敏度的乙酰胆碱酯酶生物传感器,进行了一维双金属Pd@Au纳米材料制备,在有机磷农药检测方面投入了大量精力。他们设计了最优化的试验方案,以一种有机磷农药为样品,结果显示检测的浓度-感应度线性拟合效果非常好,说明这种传感器的灵敏度很好,而且在分析实际样品时,这种传感器的稳定性能也特别好。(2)分子印迹技术。这种技术是用分子印迹的聚合物(molecular imprinted polymers, MIPs)作为化学传感器的敏感传感材料来进行检测分析的,目前研究非常热门(图2-2)。Chen等人合成了一种新的MIPs,是用一种有机磷农药的中间体为模板的。课题组针对水源的农药残留进行了检测。研究显示,不仅仅对于农药的检测方面灵敏度更高,而且也起到了一定的富集作用。由于这类分子印迹技术设计的传感器非常巧妙,而且整体研究成果也比较创新,得到了广泛关注,但是在理论指导方面仍然不足,因此在新的MIPs开发研究中要注意它的理论层面丰富。

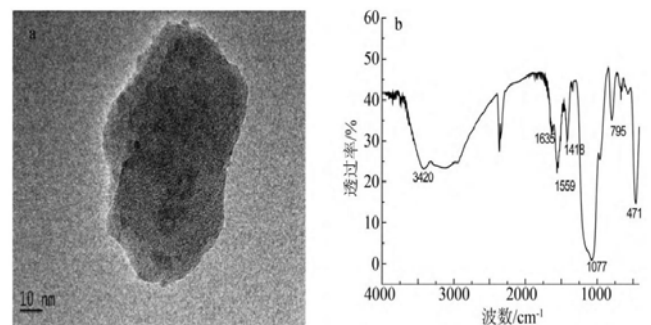


图2-2 分子印迹纳米材料透射电镜图(a)和红外光谱图(b)

Figure 3-2 transmission electron microscopy (a) and infrared spectroscopy (b) of molecularly imprinted nanomaterials[14]

3 水体中农药残留的去除手段

农药如果在环境中滞留会造成很严重的环境问题,不仅破坏生态环境,同时通过食物链的富集也会影响到人类自身的健康。农药残留去除手段的研究拥有非常重要的意义。农药残留的去除主要依靠农药的降解方法,由于农药本身的结构,导致它比较容易发生光降解。化合物分子吸收一定的光能后,光能转化到化合物的分子键上,使得化学键发生断裂,农药的复杂结构被降解成简单的分子片段,使得农药的毒性大大降低甚至失活,从而

被去除。也可以利用生物降解的办法把复杂的农药有机物分子结构彻底降解掉从而达到从环境中去除的目的。

3.1 水环境中的光化学降解

3.1.1 直接光降解。直接光降解是农药分子直接吸收光能呈激发态后与周围环境试剂发生结构的变化。Thomas课题组对五氟磺草胺的光解行为进行了研究, 这种物质可以在紫外光的作用下分解为低毒性化合物。

3.1.2 间接光降解。间接光降解主要指的是诱导光降解作用, 利用环境中的某些物质吸收光子之后, 发生激发作用, 弛豫回到基态后再次诱导农药分子的激发, 从而得到分解后产物, 降低农药毒性。Korte等研究了以腐殖质作为诱导物质的对氨基甲酸酯类、有机氯类、有机磷类农药光化学降解的行为。试验结果表明, 在腐殖质存在的情况下, 其作为一种光诱导剂使得残存农药的分解速度大大加快。目前这种类型的去除方法也被研究人员们提上日程。

3.2 水环境中的水化学降解

大多数农药分子的结构中含有酯、酰胺、腈、醚和酰氯等可以被水解的官能团。水中的OH⁻或者中性的水本身可以作为亲核剂对吸电子的亲电基团发生亲核进攻, 发生SN₂反应取代掉Cl⁻、苯酚盐等基团。水解速率受pH和温度的影响最为显著。

3.3 生物降解

利用生物进行降解的一类农药主要是有机磷类农药。有毒物质可作为微生物生长的唯一碳源。利用微生物进行农药的降解和去除, 污染很小绿色环保。王永杰等筛选到一株地衣芽孢杆菌, 对含磷有机农药均有降解作用, 且耐受浓度很高。许育新等分离出PF32菌株, 对不同农药的降解程度如图3-1所示。由此看来, 一种菌株可以有效地降解多种农药, 生物降解农药的方法越来越受到人们的青睐。

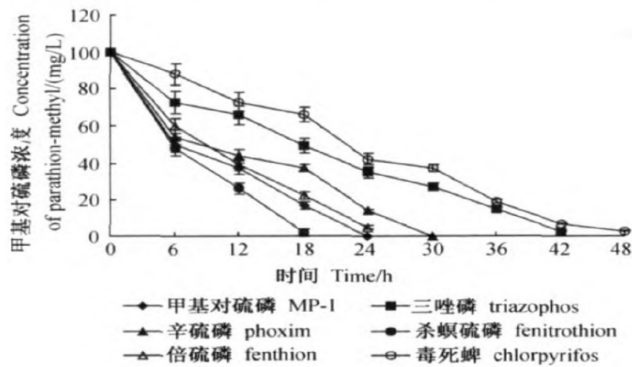


图3-1 PF32菌株对不同有机农药的降解

Fig. 4-1 Degradation of different organic pesticides by bacterial strains PF32

4 现有检测、治理方法展望

由于水环境和其他基质的差别很大, 农药在水中的残留量相对较低, 所以提取、富集的方法比较少, 目前常用的提取方法是比较传统的液液萃取法和固相萃取法, 近年来发展了一些其他提取方法比如QuEChERS提取法和m-PFC的方法, 虽然两种方法在操作等方面做了大大优化, 但是目前主要还是用在农作物的农药残留提取方面, 在水环境中的应用还没有得到推广。对比传统方法和新发展的方法, 也可以看出虽然传统样品前处理操作繁琐、耗时耗力, 但是稳定性方面比较可靠, 这是后续发展的新技术所面临的重大挑战。

农药残留的检测方法和技术目前比较成熟, 主要有气相色谱、气质联用、液相色谱和液质联用法等, 一些比较新兴的方法如生物传感器法、分子印迹技术等都拥有良好的发展前景。由于目前我国用农药的状况越来越普遍, 也出现了很多的滥用乱用现象, 而且这些残留进入水环境中比较不容易检测出来, 因此检测技术需要提高其灵敏度以及检测通量。而且一些检测技术所用仪器本身可能也存在分离能力不足导致环境污染的问题, 因此对于检测仪器要加强监测, 开发更加环保的技术。

对于水体中残留农药的去除, 目前主要是通过三大类方法, 光降解法, 水降解法以及生物质降解法。由于一些有机氯类农药难以降解, 残存在水环境中可能会导致一些环境毒理学问题, 因此更应重视农药在环境中的去除手段, 发展新型的去除方法。

5 结语

综上所述, 水环境中的农药残留问题越来越受到人们的重视, 近些年来也不断开发出新型的前处理方法和检测方法对水体中农药残留量进行比较精确的测量。前处理方法方面目前还有很多缺点, 新型的方法也没有在水环境中得到利用, 究其原因是因为新型方法的检测限较低所致, 这是新型方法面临的挑战; 检测方法逐渐成熟, 但是要注意检测过程中的环保问题; 在去除手段方面, 主要从传统的光、水处理向生物处理发展, 使得农药的去除更加高效, 而且利用生物降解所得到的农药降解产物比较无毒无害。因此, 有必要在这些方面再做改善和提高, 发展出精度高、绿色环保而且操作简便的检测处理方法以及去除手段, 使得水体环境中的农药残留量问题得到一定程度上的解决。相信随着新技术的发展, 水环境会被治理得越来越好。

【参考文献】

- [1]王守英, 孔聪, 陈清平, 等. 农产品和水体中农药残留检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(01): 173-180.
- [2]雷鹏程, 钟李平, 李鑫浩, 等. 分子印迹纳米荧光探针检测莠去津[J]. 分析试验室, 2016, 35(05): 576-580.
- [3]林得平. 水环境和土壤中56种农药的残留分析[D]. 山东大学, 2014.
- [4]陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评估[J]. 环境科学, 2018, (1): 117-122.