

速测卡法快速检测蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留

谢俊平^{1*}, 李慧琴², 梁科¹, 卢新¹

(1. 广东达元绿洲食品安全科技股份有限公司, 广州 510530; 2. 广州市食品检验所, 广州 510410)

摘要: **目的** 对数字农药残留速测卡速检蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留方法的可靠性及实用性进行评价。**方法** 采用改良后的速测卡对有机磷及氨基甲酸酯类农药的最低检出限进行试验, 以及检测蔬菜样品中农药残留情况, 并与标准方法进行对比; 并对不同生产批号的产品进行重复性试验。**结果** 速测卡对有机磷和氨基甲酸酯类农药的最低检出限在 0.01~3.0 mg/kg; 对敌敌畏可达到 0.01 mg/kg; 对乙酰甲胺磷灵敏度较低, 为 3.0 mg/kg。检测样品时, 速测卡与标准方法阴性符合率为 95.2%, 阳性符合率为 94.1%。5 个生产批号的速测卡检测结果一致, 批次间重复性较好。**结论** 速测卡法具有快速、准确、方便、灵敏等特点, 适用于基层对蔬菜中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留进行定性分析。

关键词: 速测卡; 快速检测; 蔬菜; 有机磷; 氨基甲酸酯

Rapid detection of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables by test paper

XIE Jun-Ping^{1*}, LI Hui-Qin², LIANG Ke¹, LU Xin¹

(1. *Guangdong Dayuan Oasis Food Safety Technology Co., Ltd., Guangzhou 510530, China;*
2. *Guangzhou Institute for Food Control, Guangzhou 510410, China*)

ABSTRACT: Objective To evaluate of the reliability and practicability of the method for rapid detection of pesticide residues in vegetables by test paper. **Methods** The minimum limits of detection for organophosphorus and carbamate pesticides were tested and pesticide residues in vegetable samples were detected by the modified rapid test paper. Then the results were compared with national method. Repeated tests were carried out for different batches of products. **Results** The limits of detection of the test paper were 0.01-3.0 mg/kg, and the limit of detection of dichlorvos could reach 0.01 mg/kg, while it had low sensitivity of acephate with 3 mg/kg. When the results were compared with national method for detection samples, the negative coincidence rate of rapid test paper and standard method was 95.2%, and the positive rate was 94.1%. The results of 5 batches of rapid test paper were consistent, and the repeatability between batch was better. **Conclusion** The test paper is rapid, accurate and convenient, which is suitable for rapid detection of pesticides in vegetables.

基金项目: 广东省协同创新与平台环境建设项目(2017B040404005)、广州市产学研协同创新重大专项(201604046019)

Fund: Supported by the Guangdong Province Collaborative Innovation and Platform Environment Construction Project (2017B040404005) and the Guangzhou Industry-University-Research Cooperation Innovation Major Projects (201604046019)

*通讯作者: 谢俊平, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测与项目管理。E-mail: jeeping-x@163.com

*Corresponding author: XIE Jun-Ping, Master, Senior Engineer, Guangdong Dayuan Oasis Food Safety Technology Co., Ltd., Guangzhou 510530. E-mail: jeeping-x@163.com.

KEY WORDS: test paper; rapid detection; vegetables; organophosphorus pesticide; carbamate pesticide

1 引言

农药是现代农业生产中不可缺少的生产资料,其广泛应用大大提高了农作物的产量。但是农药过量不合理的使用对生态环境和人体健康造成了威胁,农药残留的危害已经引起了人们的高度重视^[1-3]。中国的农药生产量与使用量排名世界第一,而其中有机磷农药及氨基甲酸酯类农药由于价格低、杀虫谱广、击倒快的特性,被广泛用于农业生产中。20世纪80年代至21世纪初期,有机磷与氨基甲酸酯类农药的使用量最多时占到了农药总产量的70%以上^[4],虽然现在国家大力推广生物农药等安全高效的农药品种,然而通过查看全国各地的农药残留调查报告可以发现,有机磷与氨基甲酸酯类农药的残留超标情况仍远高于其他农药品种^[5-7]。

目前多采用气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱法、液相色谱-质谱法、酶联免疫吸附分析法等方法对有机磷和氨基甲酸酯类农药残留进行检测^[8],这些检测设备方法成熟、定量准确、灵敏度高,但是设备昂贵、操作复杂、检测时间长、难于携带,无法在基层单位推广使用^[4,9,10]。2003年,我国制定了国家标准GB/T 5009.199-2003蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的快速检测^[11]。该标准中有速测卡和分光光度法2个方法,其中速测卡法相对分光光度法操作简便,产品易于携带,随用随取,检测速度更快,适合在蔬菜生产基地、农贸市场、家庭、学校使用^[12]。然而,目前速测卡操作需要分2步进行,检测时间较长,检测仪器只能进行恒温 and 定时,通过人眼主观判定结果,不能实现检测结果的数字化和溯源,无法实现对结果进行分析和追踪^[13,14]。因此,在现行方法存在不足的基础上,对数字农药残留速测卡进行改良,实现一步法操作及检测结果数据的量化,本研究现对这种速测卡的最低检出限、重复性以及符合率等方面进行评价。

2 材料与方法

2.1 样品来源

采集市场80份蔬菜样品。

阴性样品:采用农业部标准方法^[15]检测有机磷和氨基甲酸酯类农药残留为阴性的样品。

2.2 材料与试剂

数字农药残留速测卡(简称速测卡,由广东达元绿洲食品安全科技股份有限公司研制,按照说明书操作,有效期内使用);LZ-4000农药残留快速测试仪(简称测试仪,由

广东达元绿洲食品安全科技股份有限公司研制,配套速测卡使用,按照说明书操作)。

农药标准品:敌敌畏、敌百虫、甲胺磷、乙酰甲胺磷、久效磷、对硫磷、水胺硫磷、丙溴磷、马拉硫磷、乐果、氧化乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、辛硫磷、克百威、异丙威、灭多威、甲萘威,以上农药标准品浓度为100 mg/L,由农业部环境保护科研监测所生产。

2.3 实验方法

2.3.1 标准方法

参照NY/T 761-2008蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定^[14]。

2.3.2 阴性样品加标试验

各取5.0 g阴性样品,剪成1 cm左右见方碎片,加入不同体积的农药标准溶液,室温放置30 min。然后按照说明书操作,采用速测卡法进行检测。

2.3.3 样品检测试验

用速测卡法和标准方法同时对80份样品进行检测。

2.3.4 重复性试验

随机抽取5个批次的速测卡检测阳性样品和阴性样品。

3 结果与分析

3.1 速测卡法原理

胆碱酯酶可催化靛酚乙酸酯(红色)水解为乙酸和靛酚(蓝色),有机磷或氨基甲酸酯类农药对胆碱酯酶有抑制作用,使催化、水解、变色的过程发生改变,由此可判断出样品中是否有高剂量有机磷或氨基甲酸酯类农药的存在^[11]。

数字农药残留速测卡是将胆碱酯酶法和侧向层析技术相结合,卡片上设有爬样膜,显色垫、吸水垫,隔膜及酶垫,使得在加样孔中加入样液后,酶垫中的酶释放在水中,通过侧向层析作用于爬样膜上,接触并反应,反应物随水相继续层析被显色垫捕获累积,检测时间短,操作简单,侧向层析使得抗干扰能力强,显色效果好,可广泛应用于有机磷以及氨基甲酸酯类农药的快速检测,蔬菜、水果等检测样品经过简单处理即可加样检测,只需一步,加入样品样液即可等待检测完成观察结果,操作简单,方便快捷。

3.2 阴性样品加标试验结果

对阴性样品进行加标,然后采用速测卡进行检测,结果以抑制率^[11]表示。由表1结果可见,速测卡对有机磷和氨基甲酸酯类农药的检出限在0.01~3.0 mg/kg之间;对敌

敌畏较敏感,可达到 0.01 mg/kg,克百威次之;对乙酰甲胺磷最低检出限最高,为 3.0 mg/kg。

3.3 样品检测试验结果

从市场上采集 80 份样品,采用速测卡和标准方法同时进行检测。由表 2 可见,16 份样品两种方法检测的结果都为阳性,61 份样品都为阴性。而西兰花 3#、卷心菜 1#、豆角 2#这 3 个样品速测卡检测结果为阳性,抑制率分别为 57.5%、53.0%、55.8%,标准方法检测结果虽含有有机磷和氨基甲酸酯类农药,但都低于样品的限量要求。这可能是采用速测卡法检测时,农药之间存在相加或协同作用,因此虽然样品中克百威、敌百虫、毒死蜱、辛硫磷、灭多威都低于限量,但都接近限量,速测卡可以检测蔬菜样品中农药残留的综合毒性,这和颜冬云等^[16]的研究结果相近。另外,速测卡检测芹菜 2#抑制率 45.8%,为阴性,标准方法检测结果为乐果 0.75 mg/kg,超出芹菜限量要求。这可能是速测卡法对乐果的检出限为 1.0 mg/kg,未达到限量标准 0.5 mg/kg 的要求,由标准方法检测结果也可以看出该样品中农药残留量较低,接近限量,因此采用速测卡无法检测出;此外由于速测卡法取样较少,农药残留在蔬菜上分布可能不均匀,导致检测结果有差异。由表 3 统计分析可见,采用速测卡检测 80 份样品中,61 份为阴性,19 份为阳性;标准方法检测结果为 63 份为阴性,17 份为阳性。两者的阴性符合率为 95.2%,阳性符合率为 94.1%。

3.4 重复性试验结果

收集 5 个不同生产批号的速测卡,分别检测 6 个通过

标准方法验证的样品。结果由表 4 可见,3 个阴性样品的抑制率都低于 50%,3 个阳性样品的抑制率都高于 50%,且同一样品,不同生产批次的卡片显色程度一致,抑制率相差不大。说明该速测卡具有较好的重现性。

4 结论

我国农产品安全问题一直以来都是人们关注的问题,为了确保农产品的食用与使用安全,必须加强对农产品中的农药残留检测,防止农药残留超标对人体产生危害。现有的农药残留检测方法主要为以下几种:色谱法(包括气相色谱法、液相色谱法和薄层色谱法)、免疫法、化学速测法和酶抑制法等^[16]。其中,色谱法等仪器分析方法是目前比较权威的方法,具有精确、定量的优点。但其缺点是所需的仪器设备价格昂贵,需要有专业人员操作,不适合在现场快速筛选。因此,项目团队在现行方法存在不足的基础上,利用胆碱酯酶抑制的原理,开发出数字农药残留速测卡和配套仪器,实现一步法操作及检测结果数据的量化。本研究通过对该产品进行评价,该产品前处理简单、方便、快速,20 min 内即可出结果;并可以联合配套测试仪,实现检测结果数字化,使得检测结果更为快速可靠。此外,该产品灵敏度高,对常见有机磷和氨基甲酸酯类农药最低检出限可达到 3 mg/kg 以下;样品检测结果与标准方法符合率高,检测时间远优于标准方法。当然,该产品无法实现对农药残留的定量检测。因此,该产品比较适用于现场对蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药的快速筛查。

表 1 阴性样品加标试验结果(n=3)
Table 1 Detection results of pesticide added in negative samples (n=3)

加标农药	加标量(mg/kg)	抑制率(%)	加标农药	加标量(mg/kg)	抑制率(%)
敌敌畏	0.01	57.2	水胺硫磷	2.50	52.0
敌百虫	0.05	53.3	丙溴磷	0.10	54.5
甲胺磷	0.20	50.9	马拉硫磷	0.50	53.4
乙酰甲胺磷	3.00	54.8	乐果	1.00	55.8
久效磷	0.10	56.3	氧化乐果	0.60	55.3
对硫磷	0.50	53.0	甲萘威	0.50	53.1
毒死蜱	0.10	56.7	异丙威	0.05	51.2
甲基对硫磷	0.25	52.2	灭多威	0.05	52.7
辛硫磷	0.20	51.9	克百威	0.02	55.6

注:抑制率 < 50%为阴性;抑制率 ≥ 50%为阳性。

表2 样品检测结果
Table 2 Detection result of samples

样品名称	速测卡法抑制率(%)	标准方法(mg/kg)	样品名称	速测卡法抑制率(%)	标准方法(mg/kg)
菠菜 1#	12.5	ND	卷心菜 1#	53.0	毒死蜱、辛硫磷低于限量
菠菜 1#	27.3	ND	卷心菜 2#	32.5	ND
菠菜 1#	75.8	毒死蜱 0.535	苋菜 1#	12.7	ND
小白菜 1#	5.6	ND	苋菜 2#	8.0	ND
小白菜 2#	0	ND	苋菜 3#	19.5	ND
小白菜 3#	89.7	克百威 0.327、甲萘威 1.355	芹菜 1#	4.3	ND
小白菜 4#	22.3	ND	芹菜 2#	45.8	毒死蜱 0.075
小白菜 5#	67.4	甲萘威 1.972	芹菜 3#	78.4	甲萘威 2.372
上海青 1#	3.4	ND	生菜 1#	0	ND
上海青 2#	78.8	毒死蜱 0.883	生菜 2#	0.9	ND
上海青 3#	4.5	ND	生菜 3#	65.4	甲萘威 1.329
菜心 1#	7.8	ND	生菜 4#	0	ND
菜心 2#	33.5	ND	芥蓝 1#	28.0	ND
菜心 3#	47.8	ND	芥蓝 2#	22.6	ND
油麦菜 1#	4.5	ND	茼蒿 1#	17.0	ND
油麦菜 1#	34.5	ND	茼蒿 2#	14.5	ND
油麦菜 1#	0	ND	大白菜 1#	58.2	辛硫磷 0.152、毒死蜱 0.255
油麦菜 1#	89.3	灭多威 0.742	大白菜 2#	0	ND
香菜 1#	3.7	ND	豆角 1#	33.2	ND
香菜 2#	14.5	ND	豆角 2#	55.8	毒死蜱、灭多威低于限量
香菜 3#	8.2	ND	白萝卜 1#	26.7	ND
西洋菜 1#	1.7	ND	白萝卜 2#	34.5	ND
西洋菜 2#	0	ND	青瓜 1#	0	ND
西洋菜 3#	13.9	ND	青瓜 2#	3.4	ND
西兰花 1#	24.7	ND	冬瓜 1#	2.7	ND
西兰花 2#	98.9	敌百虫 1.324	冬瓜 2#	0	ND
西蓝花 3#	57.5	克百威、敌百虫低于限量	黄瓜 1#	78.3	克百威 0.297
西蓝花 4#	12.7	ND	黄瓜 2#	42.8	ND
西蓝花 5#	0.6	ND	西葫芦 1#	33.5	ND
芥菜 1#	57.8	毒死蜱 0.235	西葫芦 2#	16.3	ND
芥菜 2#	42.3	ND	红萝卜 1#	9.7	ND
芥菜 3#	7.6	ND	红萝卜 2#	11.3	ND
芥菜 4#	18.5	ND	红萝卜 3#	0	ND
花椰菜 1#	68.7	马拉硫磷 1.327	苦瓜 1#	98.8	敌百虫 0.576
花椰菜 2#	12.5	ND	苦瓜 2#	34.5	ND
花椰菜 3#	0	ND	丝瓜 1#	2.7	ND
花椰菜 4#	0	ND	丝瓜 2#	93.2	灭多威 0.538
空心菜 1#	2.4	ND	丝瓜 3#	12.8	ND
空心菜 2#	25.6	ND	茄子	96.3	克百威 0.237
空心菜 3#	17.4	ND	番茄	78.4	毒死蜱 0.759

注: 抑制率 < 50%为阴性; 抑制率 ≥ 50%为阳性; ND 表示未检出或低于限量。

表 3 统计分析表
Table 3 Statistical analysis table

		标准方法		合计
		+	-	
速测卡法	+	16	3	19
	-	1	60	61
合计		17	63	80

注: +代表阳性, -代表阴性。

表 4 重复性试验结果(n=3)
Table 4 Results of repeatability test (n=3)

样品	速测卡批号				
	20170605	20170708	20170816	20170907	20171012
阴性样品 1#	25.6%	23.8%	27.9%	25.7%	23.6%
阴性样品 2#	5.7%	4.3%	5.9%	3.2%	6.7%
阴性样品 3#	39.8%	42.3%	37.3%	38.0%	42.2%
阳性样品 1#	97.5%	99.9%	100%	98.3%	98.8%
阳性样品 2#	67.9%	74.3%	68.8%	72.3%	70.0%
阳性样品 3#	56.3%	57.0%	53.8%	54.6%	54.1%

参考文献

[1] 刘建慧, 孙鑫, 刘希光, 等. 果蔬中农药残留现状及检测技术的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(15): 119-122.
Liu Jh, Sun X, Liu XG, *et al.* The present situation of pesticide residues in vegetables and fruits and the progress of detection technique [J]. Food Res Dev, 2014, 35(15): 119-122.

[2] 蒋雪松, 王维琴, 许林云, 等. 农产品/食品中农药残留快速检测方法研究进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 267-274.
Jiang XS, Wang WQ, Xu LY, *et al.* Review on rapid detection of pesticide residues in agricultural and food products [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2016, 32(20): 267-274.

[3] 万辉. 农产品农药残留检测技术及应用之研究[J]. 农村经济与科技, 2017, 28(14): 39.
Wan H. Study on detection technology and application of pesticide residues in agricultural products [J]. Rural Econ Sci Technol, 2017, 28(14): 39.

[4] 朱明松, 周晨楠, 和劲松, 等. 基于酶抑制法的农药残留快速比色检测[J]. 农业工程学报, 2014(6): 242-248.
Zhu MS, Zhou CN, He JS, *et al.* Rapid colorimetric detection of pesticide residues based on enzyme inhibition method [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2014(6): 242-248.

[5] Ecobichon DJ. Pesticide use in developing countries [J]. Toxicology, 2001, 160(1): 27-33.

[6] 王淑梅, 王江, 齐海鸥. 2006 年陕西省六地市蔬菜水果农药残留状况[J]. 职业与健康, 2008, 24(16): 1619-1621.
Wang SM, Wang J, Qi HO. Situation of pesticide residues in fruits and vegetables in six cities of Shanxi province in 2006 [J]. Occup Health, 2008, 24(16): 1619-1621.

[7] Lee SA, Dai Q, Zheng W, *et al.* Association of serum concentration of organochlorine pesticides with dietary intake and other lifestyle factors among urban Chinese women [J]. Environ Int, 2007, 33(2): 157-163.

[8] 朱将伟, 邵小龙. 气相色谱法测定粮食中有机磷农药残留[J]. 粮食与饲料工业, 2010, (4): 61-63.
Zhu JW, Shao XL. Determination of organophosphorus pesticide residues in foodstuff by gas chromatography [J]. Cereal Feed Ind, 2010, (4): 61-63.

[9] 李志成, 郑晓冬, 闫新焕, 等. 快速检测技术在果蔬农药残留检测中的应用[J]. 中国果蔬, 2016, 36(12): 33-36.
Li ZC, Zheng XD, Yan XH, *et al.* Application of rapid detection technology in pesticide residue detection of fruits and vegetables [J]. China Fruit Veget, 2016, 36(12): 33-36.

[10] 刘喜德. 基于酶抑制法的农药残留快速比色检测研究[J]. 农技服务, 2017, 34(6): 27.
Liu XD. Study on rapid colorimetric detection of pesticide residues based on enzyme inhibition [J]. Agric Technol Serv, 2017, 34(6): 27.

[11] 翁士状, 李森, 李华龙, 等. 酶抑制分光光度法与表面增强拉曼散射在农药检测中的进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3575-3579.
Weng SZ, Li M, Li HL, *et al.* Progress of enzyme inhibition spectrophotometry and surface enhanced Raman scatter for detection of pesticides [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(9): 3575-3579.

[12] GB/T 5009.199-2003 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的快速检测[S].
GB/T 5009.199-2003 Rapid detection of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables [S].

[13] 王多加, 胡祥娜, 周向阳, 等. 蔬菜农药残留快速检测技术-胆碱酯酶速测卡法[J]. 食品科学, 2003, 24(6): 109-113.

- Wang DJ, Hu XN, Zhou XY, *et al.* Rapid detection technology of pesticide residues in vegetables-Cholinesterase fast test card method [J]. *Food Sci*, 2003, 24(6): 109-113.
- [14] 汤彤. 速测卡法与酶抑制率法快速检测蔬菜中农药残留的对比研究[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(1): 102-104.
- Tang T. Rapid detection of pesticide residues in vegetables by rapid test card method and enzyme inhibition rate [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2017, 45(1): 102-104.
- [15] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
- NY/T 761-2008 Determination of organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate pesticide residues in vegetables and fruits [S].
- [16] 颜冬云, 蒋新, 余贵芬, 等. 有机磷农药对乙酰胆碱酯酶活性的联合抑制作用[J]. *农药*, 2006, 45(1): 31-34.
- Yan DY, Jiang X, Yu GF, *et al.* Combined inhibitory effect of organophosphorus pesticides on acetylcholinesterase activity [J]. *Agrochemical*, 2006, 45(1): 31-34.
- [17] 王文, 刘瑾盛, 伟楠, 等. 采用酶抑制法检测大蒜中农药残留的改进方法[J]. *食品科学*, 2013, 34(12): 135-139.
- Wang W, Liu JS, Wei N, *et al.* An improved enzyme inhibition method for detection of peptide residues in garlic [J]. *Food Sci*, 2013, 34(12): 135-139.

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



谢俊平, 高级工程师, 主要研究方向为
食品安全检测与项目管理。
E-mail: jeeping-x@163.com