

# 果蔬类污染物三合一便携式检测仪的应用\*

栾云霞 韩平 陆安祥 潘立刚

(北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心, 北京 100097)

**【摘要】** 使用果蔬污染物三合一便携式检测仪对亚硝酸盐、重金属铅及农药样品进行测定,确定了仪器对于不同污染物的有效检测范围。结果表明,亚硝酸盐的有效检测范围为 1.5~150  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,重金属铅在 0.5~4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间,辛硫磷、敌百虫、呋喃丹和灭多威的检测范围分别是 0.005~2.0、0.005~0.5、0.005~0.3 和 0.005~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。与 Optizen 2120V-FT 食品安全快速检测仪相比,仪器对于亚硝酸盐、重金属铅、农药各项指标的检测均具有较好的准确性和精密度,能够满足快速检测的要求。

**关键词:** 快速检测 亚硝酸盐 重金属 农药残留

中图分类号: S237

文献标识码: A

## Detection of Contamination in Fruits and Vegetables with a Portable Rapid Detector

Luan Yunxia Han Ping Lu Anxiang Pan Ligang

(Beijing Research Center for Agrifood Testing and Farmland Monitoring, Beijing 100097, China)

### Abstract

The performance of a newly-developed portable rapid detector of contamination in fruits and vegetables (PRD) was tested in lab, by detecting the content of nitrite, heavy metal and pesticide in different samples. The detection ranges of nitrite, lead, phoxim, trichlorfon, carbofuran and methomyl were 1.5~150, 0.5~4.0, 0.005~2.0, 0.005~0.5, 0.005~0.3 and 0.005~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , respectively. Precision tests, made on different concentration levels, gave values of RSD in the ranges of 2.6%~8.9% for lead, and less than 2% for nitrite, and the sensitivity of the four pesticides ranged from 31.368 to 62.05. The results show that the accuracy and precision detecting the three kinds of contamination can meet the requirement of rapid detection compared with Optizen 2120V-FT machine. The PRD is more simple, rapid, portable and feasible for application.

**Key words** Rapid detection, Nitrite, Heavy metal, Pesticide residue

### 引言

《农产品质量安全法》的正式出台,对农产品全程质量控制和农产品质量安全溯源机制建设提出了更高的要求。具有简便、灵敏、经济、实时、现场、快速检测等优点的快速检测技术,在监测的各个环节中发挥着重要的作用<sup>[1]</sup>。

目前我国食用农产品安全存在的主要问题大致

包括兽药或农药残留超标、动物疫病、环境因素造成的有毒有害物质超标及人为的掺假等几个方面。亚硝酸盐是一种极易溶于水的剧毒无机盐,具有强致病性,长期服用能导致癌症。铅是一种累积性金属毒物,对人体各种组织系统均有毒性,少量铅即可对人体产生毒害作用,含量过高则可造成智商下降、神经系统症状甚至铅性脑病等。农药对果蔬类农产品的污染一直是我国农产品的主要问题,有机磷及氨

收稿日期: 2009-07-10 修回日期: 2009-07-28

\* 国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2008AA100803)、“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2008BADA0B03)和北京市科技服务能力建设-农业科技成果转化专项资助项目(Z08005032508023)

作者简介: 栾云霞,助理研究员,博士,主要从事农产品安全检测技术研究, E-mail: yunxialuan@hotmail.com

通讯作者: 潘立刚,副研究员,博士,主要从事农产品质量安全及相关技术研究, E-mail: panlg@nercita.org.cn

基甲酸酯类农药是使用最为广泛的农作物杀虫剂,其中70%以上都是剧毒、高毒类,且多为蔬菜所禁用的。本文研制的果蔬污染物三合一便携式检测仪,应用分光光度法,在不同的波长下对农产品污染物中比较常见的亚硝酸盐、重金属铅及农药残留含量进行检测,研究仪器的主要性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

果蔬污染物三合一便携式检测仪,由北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心与韩国美卡希斯有限公司联合研制;Optizen 2120V-FT型食品安全快速检测仪,购自韩国美卡希斯有限公司;DK-98-1型恒温水浴锅,购自天津市泰斯特仪器有限公司;移液器,购自Eppendorf公司。

亚硝酸盐标准品(103405, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),农药辛硫磷、敌百虫、呋喃丹和灭多威标准品(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )购自国家标准物质研究中心,铅单元素溶液标准物质(080129, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )购自中国计量科学研究院。

亚硝酸盐检测包及重金属铅检测试剂包均由韩国美卡希斯有限公司研制,农残测定试剂包购自广州绿洲生化科技有限公司。

### 1.2 检测方法

#### 1.2.1 亚硝酸盐的检测

亚硝酸盐的测定参考GB/T 5009.33—2003《食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》<sup>[2]</sup>,具体步骤如下:①取一只干净比色杯,加入1.5 mL蒸馏水,作为对照溶液。②取样品0.5 mL于比色杯中,再加1 mL蒸馏水为样品溶液。③向对照溶液和样品溶液中各加入0.5 mL亚硝酸盐检测试剂1,静置3 min。④向对照溶液和样品溶液中各加入0.5 mL亚硝酸盐检测试剂2,静置12 min,放入仪器中检测。

#### 1.2.2 重金属铅的检测

重金属铅的检测依据GB/T 5009.12—2003《食

品中铅的测定》<sup>[3]</sup>的原理,针对快速检测的特点对试剂进行了改进,步骤如下:①向一次性比色杯中加入蒸馏水和标准溶液各1 mL,作为对照溶液和样品溶液。②对照溶液和样品溶液中各加入1 mL重金属检测试剂1。③对照溶液和样品溶液中各加入0.15 mL重金属检测试剂2,再加蒸馏水0.35 mL。④对照溶液和样品溶液中各加入0.5 mL重金属检测试剂3,再加入0.5 mL蒸馏水,避光放置8 min。⑤对照溶液和样品溶液中各加入0.1 mL重金属检测试剂4,避光放置2 min,进行检测。(30 min内检测均有效)

#### 1.2.3 农药残留的检测

农药含量检测按照GB/T 5009.199—2003《蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测》的方法<sup>[4]</sup>,具体步骤如下:先于试管中加入2.5 mL缓冲溶液和农药稀释液分别作为对照和样品溶液,再加入0.1 mL酶液、0.1 mL显色剂,摇匀后于37℃放置15 min以上(每批样品的控制时间应一致),加入0.1 mL底物摇匀,倒入比色皿中,立即放入仪器比色池中进行检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 亚硝酸盐

将亚硝酸盐标准品配置成质量浓度为1.5、7.5、15、30、45、60、75、90、120、150  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,分别用便携式检测仪(PRD)和2120V-FT型快速检测仪进行测定。结果如表1所示(括号内数字是准确度),与样品的真实值相比,两台仪器所测定的结果均大于真实值。便携式检测仪所测定结果为真实值的1.05~1.33倍,且随着供试溶液浓度的增大,其检测结果与真实值的比值在相应减少,表明随着质量浓度的增大,检测结果愈接近真实值。2120V-FT型快速检测仪测定结果与其相似。

通过对便携式检测仪、2120V-FT型食品快速

表1 果蔬污染物三合一便携式检测仪及2120V-FT型食品安全快速检测仪对亚硝酸盐的检测结果

Tab.1 Testing result of nitrite by portable rapid detector of contamination in fruits and vegetables

(PRD) and Optizen 2120V-FT

$\mu\text{g}/\text{mL}$

仪器类别	标准溶液质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$									
	1.5	7.5	15	30	45	60	75	90	120	150
PRD	2.0(1.33)	9.7(1.29)	19.3(1.29)	35.3(1.18)	51.6(1.15)	71.8(1.20)	83.8(1.12)	99.7(1.11)	134.9(1.12)	157.8(1.05)
2120V-FT	1.6(1.07)	10.0(1.33)	19.3(1.29)	36.2(1.21)	54.7(1.22)	74.4(1.24)	86.7(1.16)	105.5(1.17)	143.3(1.19)	171.7(1.14)

检测仪所测定结果与供试溶液真实值进行线性相关性拟合<sup>[5]</sup>,结果如图1所示。便携式检测仪、2120V-FT型食品快速检测仪所测定的结果与供试溶液真

实值之间具有很好的相关性,线性相关方程分别为: $Y=1.0662X+3.2589$ 、 $Y=1.1512X+1.9266$ ,相关系数分别为: $R=0.9985$ 、 $R=0.9993$ 。与

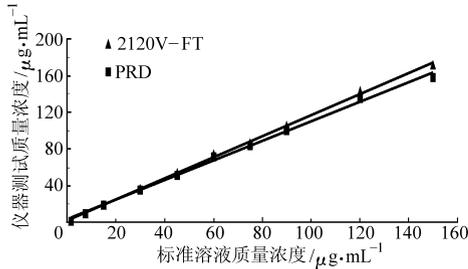


图1 亚硝酸盐检测的相关性拟合曲线

Fig.1 Correlation curve of nitrite detection

2120V-FT型食品快速检测仪相比,果蔬污染物三合一便携式检测仪的线性相关方程中斜率值更接近1,表明测定值与仪器响应信号相关性较好,从而具有更好的测定值与仪器信号相关性。

对含有不同浓度的亚硝酸盐样品重复测定11次。结果如表2所示,果蔬污染物三合一便携式检测仪对不同浓度的亚硝酸盐测定的稳定性较好,多次重复检测结果其相对标准偏差(RSD)均小于2%,符合检测要求。

表2 亚硝酸盐检测结果

Tab.2 Precision of the detector in testing different concentration of nitrite

供试样品	亚硝酸盐质量浓度测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$											相对标准偏差/%	
样品1	8.5	8.5	8.5	8.4	8.5	8.3	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	1.70
样品2	67.4	67.4	67.4	67.3	67.4	67.2	67.2	67.2	67.2	67.3	67.3	67.3	0.13
样品3	158.4	158.4	158.5	158.6	158.5	158.4	158.4	158.6	158.5	158.5	158.5	158.5	0.04

## 2.2 重金属铅

用100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  铅标准溶液配制成0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、6.0、8.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液,果蔬污染物三合一便携式检测仪测定重金属铅的浓度,结果如表3所示。由测定结果可以看出,

该仪器对低质量浓度(0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  以下)和高质量浓度(4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  以上)的铅标准溶液测定结果误差较大,所以仪器对重金属铅的有效检测范围在0.5~4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间。

表3 果蔬污染物三合一便携式检测仪对重金属铅的检测结果

Tab.3 Testing result of lead detected by PRD

参数	标准溶液质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$										
	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	6.0	8.0	
铅质量浓度检测值/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.1	0.5	0.9	1.7	1.8	2.3	2.8	3.9	4.6	5.2	
相对误差/%	60	0	10	13.3	10	8	6.66	2.5	23.3	35	

将0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液,分别用便携式检测仪和2120V-FT型快速检测仪测定其在472 nm处的吸光值<sup>[6]</sup>。便携式仪器线性方程为 $Y=0.0358X+0.0211$  ( $R^2=0.9549$ ), 2120V-FT型快速检测仪的线性方程为 $Y=0.2087X+0.0351$  ( $R^2=0.9904$ ),虽然便携式仪器的吸光度与标液质量浓度呈较好的梯度,但对于同一浓度的铅溶液便携式仪器的吸光值大概是2120V-FT型快速检测仪的1/5,其原因主要是二者的光源不同,对于杂散光的干扰,可以通过调整样品稀释倍数和筛选光源来解决。

选取1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的溶液对仪器的精密度进行测定( $n=11$ ),求得相对标准偏差(RSD)分别为0.089和0.026,表明该仪器对重金属铅检测项目的精密度较好。结果显示,便携式农产品质量安全快速检测仪对重金属铅在0.5~4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  检测范围内,准确性和灵敏度均符合快

速检测仪的要求。

## 2.3 农药残留

将辛硫磷、敌百虫、呋喃丹和灭多威4种农药的标准品配制不同质量浓度梯度的供试溶液,用果蔬污染物三合一便携式检测仪检测,结果如表4所示。辛硫磷、敌百虫、呋喃丹和灭多威的检测范围分别是0.005~2.0、0.005~0.5、0.005~0.3和0.005~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

以农药质量浓度的常用对数为横坐标,相应的抑制率为纵坐标,作图得抑制曲线,求斜率,通过曲线斜率的大小反映测试方法的灵敏性的优劣<sup>[7]</sup>。由表5可以看出,4种农药的灵敏度从31.368到62.05各不相同,其中对灭多威的敏感性最好,达到62.05,其余的辛硫磷、敌百虫和呋喃丹的灵敏度也在20以上,分别为31.368、39.242和39.046。总体而言,4种农药的灵敏度均可以满足有机磷农药检测的要求。

表4 果蔬污染物三合一便携式检测仪对4种不同浓度农药的抑制率

Tab.4 Testing result of four kinds of pesticides by PRD

辛硫磷质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.001	0.005	0.01	0.1	0.3	1.5	2.0
抑制率/%	0	1.2	2.9	28	38.5	93.1	100.8
敌百虫质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
抑制率/%	0	2.4	6.5	23.8	59.8	100.1	102
呋喃丹质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.25	0.3	0.5
抑制率/%	0	3.8	7.4	35.2	77.4	99.9	101.3
灭多威质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.002	0.005	0.01	0.05	0.1	1.0	1.2
抑制率/%	0	0.5	17.7	77.9	94.6	99.1	105.1

表5 果蔬污染物三合一便携式检测仪对不同农药的灵敏度

Tab.5 Sensitivity of the detector on four kinds of pesticides

农药	曲线方程	灵敏度
辛硫磷	$Y = 31.368X + 75.189$	31.368
敌百虫	$Y = 39.242X + 97.603$	39.242
呋喃丹	$Y = 39.046X + 99.373$	39.046
灭多威	$Y = 62.050X + 153.570$	62.050

对4种农药有效检测范围内检出限附近的抑制率进行6次测定,求RSD,如表6所示。辛硫磷、敌百虫、呋喃丹和灭多威4种农药中,仪器对敌百虫和辛硫磷的测定精密度较好,总体上符合农残快速检测仪的要求,其农残检测功能居同类产品前列。

### 3 结束语

使用果蔬类污染物三合一便携式检测仪对已知质量浓度亚硝酸盐、重金属铅及农药标准品进行测定,亚硝酸盐和重金属铅的有效检测范围在1.5~150  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和0.5~4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间,农药辛硫磷、

表6 果蔬污染物三合一便携式检测仪检测不同农药的精密度

Tab.6 Precision of the detector in testing of four kinds of pesticides

试验 序号	0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$
	辛硫磷	敌百虫	呋喃丹	灭多威
1	14.20	57.40	23.80	38.20
2	29.60	64.40	66.70	32.90
3	23.40	52.30	53.50	22.50
4	16.20	69.20	55.70	47.00
5	22.20	65.80	40.80	23.30
6	21.12	61.82	48.10	32.78
相对标准偏差/%	0.2903	0.1106	0.3410	0.3152

敌百虫、呋喃丹和灭多威4种的检测范围分别是0.005~2.0、0.005~0.5、0.005~0.3、0.005~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,测试结果显示该仪器对于亚硝酸盐、重金属铅及4种农药检测的精密度和准确性基本达到快速检测仪的要求。

### 参 考 文 献

- 周焕英,高志贤,孙思明,等.食品安全现场快速检测技术研究进展及应用[J].分析试验室,2008,27(7):788~794.  
Zhou Huanying, Gao Zhixian, Sun Siming, et al. Development and application of on-site fast detection techniques for food safety[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2008, 27(7): 788~794. (in Chinese)
- GB/T 5009.33—2003 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定 食品检验理化部分[S].  
GB/T 5009.33—2003 Determination of nitrite and nitrate in foods[S]. (in Chinese)
- GB/T 5009.12—2003 食品中铅的测定 食品检验理化部分[S].  
GB/T 5009.12—2003 Determination of lead in foods[S]. (in Chinese)
- GB/T 5009.199—2003 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测 食品检验理化部分[S].  
GB/T 5009.199—2003 Rapid determination for organophosphate and carbamate pesticide residues in vegetables[S]. (in Chinese)
- 王正银,涂从,徐卫红.环境条件和化学物质对叶类蔬菜硝酸盐的效应研究[J].重庆环境科学,1999,19(4):45~47.  
Wang Zhengyin, Tu Cong, Xu Weihong. Effect of environmental condition and chemical matter on content of nitrate in leaf vegetable[J]. Chongqing Environmental Science, 1999, 19(4): 45~47. (in Chinese)

- 3 Sinclair T R, Gilbert R A, Perdomo R E, et al. Sugarcane leaf area development under field conditions in Florida, USA[J]. *Field Crops Research*, 2004,88(2~3): 171~178.
- 4 Igathinathane C, Prakash V S S, Padma U, et al. Interactive computer software development for leaf area measurement [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2006,51(1~2): 1~16.
- 5 李震, 洪添胜, 吴伟斌, 等. 植物多叶片图像目标识别和叶面积测量方法[J]. *华南农业大学学报*, 2007,28(3): 105~109.  
Li Zhen, Hong Tiansheng, Wu Weibin, et al. Method of object identification and leaf area calculation in multi-leaf scanned image[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2007,28(3): 105~109. (in Chinese)
- 6 黄林, 贺鹏, 王经民. 基于概率神经网络和分形的植物叶片机器识别研究[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2008,36(9): 212~218.  
Huang Lin, He Peng, Wang Jingmin. Leaf recognition for plant based on probabilistic neural networks and fractal[J]. *Journal of Northwest A & F University: Natural Science Edition*, 2008,36(9): 212~218. (in Chinese)
- 7 徐增辉, 张彦娥. 温室黄瓜叶片图像的白平衡处理[J]. *农业机械学报*, 2007,38(11): 189~191.  
Xu Zenghui, Zhang Yan'e. The white balance of the cucumber image of greenhouse[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2007,38(11): 189~191. (in Chinese)
- 8 陈树人, 沈宝国, 毛罕平, 等. 基于颜色特征的棉田中铁苋菜识别技术[J]. *农业机械学报*, 2009,40(5): 149~152.  
Chen Shuren, Shen Baoguo, Mao Hanping, et al. Copperleaf herb detection from cotton field based on color feature[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009,40(5): 149~152. (in Chinese)
- 9 毛罕平, 胡波, 张艳诚, 等. 杂草识别中颜色特征和阈值分割算法的优化[J]. *农业工程学报*, 2007,23(9):154~158.  
Mao Hanping, Hu Bo, Zhang Yancheng, et al. Optimization of color index and threshold segmentation in weed recognition [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007,23(9):154~158. (in Chinese)
- 10 肖超云, 朱伟兴. 基于 Otsu 准则及图像熵的阈值分割算法[J]. *计算机工程*, 2007,33(14):188~189,209.  
Xiao Chaoyun, Zhu Weixing. Threshold selection algorithm for image segmentation based on Otsu rule and image entropy [J]. *Computer Engineering*, 2007,33(14):188~189,209. (in Chinese)
- 11 刘志杰, 田艳娜, 杨亮亮, 等. 重叠条件下茶叶嫩芽的自动检测方法[J]. *中国体视学与图像分析*, 2009,14(2):129~132.  
Liu Zhijie, Tian Yanna, Yang Liangliang, et al. Automatic detection of overlapped tea leaf sprouts[J]. *Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*, 2009, 14(2):129~132. (in Chinese)
- 12 王勇, 沈明霞, 姬长英. 基于颜色信息和形状特征的棉桃识别方法[J]. *农业机械学报*, 2007,38(11):77~79,87.  
Wang Yong, Shen Mingxia, Ji Changying. Using color data and shape properties for cotton fruit recognition [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2007,38(11):77~79,87. (in Chinese)

(上接第 149 页)

- 6 薛艳, 沈振国. 蔬菜对土壤重金属吸收的差异与机理[J]. *土壤*, 2005,37(1):32~36.  
Xue Yan, Shen Zhenguo. Difference in heavy metal uptake between various vegetables and its mechanism[J]. *Soils*, 2005, 37(1):32~36. (in Chinese)
- 7 温艳霞, 李建科, 张晓敏, 等. 植物酯酶法检测有机磷农药的敏感性和检测限的研究[J]. *食品科学*, 2006,27(9):186~188.  
Wen Yanxia, Li Jianke, Zhang Xiaomin, et al. Studies on sensitivity and detection limit of phytoesterase on organophosphate pesticides[J]. *Food Science*, 2006, 27(9):186~188. (in Chinese)