论文

食品安全检测新技术与新方法专刊

有机磷农药残留掌上检测仪的设计

饶丽, 张明如, 刘娟, 庞月红, 沈晓芳*

江南大学食品学院, 无锡 214122

*通讯作者, E-mail: xfshen@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2015-09-14; 接受日期: 2015-10-30; 网络版发表日期: 2016-02-23

国家自然科学基金(编号: 31501397)资助项目

摘要 设计了一种能够实现现场检测的有机磷农药残留掌上检测仪, 其能够快速筛查有机磷农药污染的蔬菜, 保障果蔬类农产品市场安全. 基于酶抑制率法测量原理, 以发光二极管(LED)为光源, 设计双光电检测电路, 由硅光电二极管进行信号采集, 信号经单片机进行数据处理, 实现了吸光度值和抑制率数字显示. 与传统分光光度计相比, 本实验设计的检测仪小巧轻便(127 mm×77 mm×35 mm)、方便携带, 可实现现场零距离检测. 实验表明, 在乐果农药浓度为 0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 抑制率与乐果浓度呈良好线性, 相关系数为 0.9986, 检出限为 0.058 $\mu\text{g/mL}$. 将其应用于蔬菜中有机磷农药残留的测定, 检测结果与国标方法有良好的相关性, 能够对蔬菜中有机磷农药残留进行现场快速分析检测, 具有实际的应用价值.

关键词 有机磷农药, 酶抑制率法, 单片机, 现场检测

1 引言

农药在农业生产中有着不可替代的作用. 科学合理地使用农药能够促进粮食增产, 增加农民收入, 推动农业发展. 过量或不当使用农药则会导致农产品中农药残留超标, 污染生态环境, 威胁人类生命安全. 近年来, 滥用农药引发的一系列危害人类健康的问题, 引起了公众的广泛关注, 农药残留超标问题亟待解决^[1]. 目前普遍使用的农药主要为有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯 3 大类. 其中, 拟除虫菊酯毒性相对较低, 引起人们中毒、对人畜造成危害的农药主要是有机磷和氨基甲酸酯类^[2]. 加强对果蔬中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的检测, 对保护生态环境,

尤其是保障人类健康有着深远的意义.

传统的农药残留分析方法为色谱分析及质谱联用等方法, 这些方法预处理较为繁琐, 测试时间较长, 且使用实验室昂贵的大型分析仪器, 依靠专业的技术人员进行操作, 适用于实验室检测但不宜进行现场分析^[3]. 而且传统检测方法具有检测“战线”过长, 容易错过食品的最鲜时期, 导致卖不出去. 针对我国农产品产地分散及即采即售为主的产销模式, 迫切需要开发一种简便、快捷、适用于广大基层单位的农药残留检测仪, 以实现野外或现场快速分析. 目前, 市售的农残检测仪器的检出限高于国家规定的农药最高残留量, 降低了检测的准确性. 本文设计并加工了一种有机磷农药残留掌上检测仪(图 1), 采用锂离子

引用格式: 饶丽, 张明如, 刘娟, 庞月红, 沈晓芳. 有机磷农药残留掌上检测仪的设计. 中国科学: 化学, 2016, 46: 274–279

Rao L, Zhang MR, Liu J, Pang YH, Shen XF. Design of a hand-held organophosphorus pesticide residue detector. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 274–279, doi: 10.1360/N032015-00189

图1 本实验研制的有机磷农药残留掌上检测仪实物图

电池供电, 外形尺寸为 127 mm×77 mm×35 mm, 其小巧、便携, 能够快速分析果蔬中有机磷农药残留情况, 操作简单, 成本低廉. 将其应用于蔬菜中有机磷农药残留的快速检测, 结果与国标分光光度法有良好的相关性, 有望应用于果蔬现场快速零距离检测.

2 测量原理与系统构架

2.1 测量原理

在一定条件下, 有机磷和氨基甲酸酯类农药对乙酰胆碱酯酶催化水解的正常功能有一定的抑制作用, 其抑制率的大小与农药的浓度成正相关^[4]. 在正常条件下, 乙酰胆碱酯酶的催化水解产物能够与显色剂反应生成黄色物质, 在 410 nm 左右有最大吸收峰. 当酶显色体系中存在有机磷和氨基甲酸酯类农药时, 酶活性受到抑制^[5], 被抑制的程度可以用抑制率 Y 表示:

$$Y = [(\Delta A_0 - \Delta A_t) / \Delta A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中 ΔA_0 为空白样品反应 3 min 吸光度的变化值, ΔA_t 为待测样品反应 3 min 吸光度的变化值.

因此, 在 410 nm 左右测量出空白样和待测样反应 3 min 前后吸光度的变化值 ΔA_0 和 ΔA_t , 计算出抑制率, 即可判断出农药的残留程度.

2.2 系统构架

系统以 STM32103C8 单片机为核心, 由光源及光路模块、检测器模块、微处理控制模块及显示器模块构成. 系统框架如图 2 所示. 首先, 光源产生的光经过一系列光路元件的聚集和分光作用得到特定波长的单色光. 然后, 单色光经由半透半反镜分为两部分, 一部分光直接照射到检测器, 另一部分光穿过待测

图2 系统框图

溶液的比色皿到达另一个检测器. 最后, 两个检测器接收到的信号经过 A/D 转换器转换后输入单片机进行处理, 自动计算出抑制率并在显示屏上显示.

3 硬件设计

3.1 光源及光路模块的设计

3.1.1 光源的选择

本系统光源采用的是发光二极管(LED)加滤光片的组合. LED 具有工作电压低、功耗小、易于与集成电路相匹配、驱动简单、寿命长、耐冲击、性能稳定、响应速度快、单色性较好等一系列优点^[6], 而且体积小、价格低, 非常适合小型化仪器. 由于酶显色体系的吸收峰在 410 nm, 因此本系统采用中心波长为 410 nm, 半峰宽为 20 nm 的蓝紫色 LED 为光源. 选用的滤光片为中心波长 409 nm、半带宽 10 nm 的带通滤光片. 配合滤光片分光之后的光源光谱如图 3 所示. 由图可见, 经过带通滤光片的过滤作用, 光源的光谱(380~465 nm)大大缩窄, 最终得到中心波长为

图3 LED 光源光谱

410 nm, 光谱范围为 400~420 nm 的窄带光谱。

3.1.2 光路模块设计

本系统采用一系列光路元件来确保进入检测系统光的单色性。同时, 为了避免光源的光强变化所造成的影响, 提高仪器的准确性和稳定性, 本系统采用双光电检测电路。光路结构原理如图 4 所示。

LED 光源 1 发出的光照射到聚光透镜 2 后, 发散的光线被其汇聚成平行光, 经过狭缝 3 被进一步聚集并照射到滤光片 4 上, 滤光片使大部分偏离光源中心波长的光被过滤, 得到 410 nm 左右的光经过半透半反镜 5 的作用, 一部分光线透过被光电传感器 6 接收, 另一部分光线被反射, 穿过比色皿 7 中的待测溶液后被另一个光电传感器接收, 两个光电传感器接收的信号分别被转换、处理后, 被控制系统采集。整个光路过程在密闭黑暗的环境中完成, 避免受到外界自然光的干扰。

由于采用 LED 光源, 与传统采用复合光源的光路相比, 省去了复杂的分光步骤。经过不断地调试和优化, 最终确定每一个光路元件之间的最佳距离。本实验设计的光路结构, 简化了光路途径, 优化了光路距离, 既能够保证得到精准的检测信号, 又能够提高仪器的空间利用率, 便于实现仪器微型化。

3.2 检测器模块设计

系统采用双光电检测电路, 安装两个光电传感器分别测量光源进入比色皿前后的光强信号。光电传感器将接收的光信号转换成模拟电信号^[7], 以电流

图4 光路结构原理图。1, 410 nm 波长 LED 光源; 2, 聚光透镜; 3, 直径为 2 mm 的狭缝; 4, 中心波长 409 nm、半带宽 10 nm 的带通滤光片; 5, 半透半反镜; 6, 光电传感器; 7, 比色皿

的形式输出。电流信号经电阻转变成电压信号后被 A/D 转换器采集, 输入 A/D 转换器的电压信号以正比于光强信号的数字信号形式输出, 经过微处理器的数据处理, 最终得到吸光度值^[8]。

本系统采用的光电传感器是 Hamamatsu 公司(日本)生产的 S1337-1010BQ 硅光电二极管。该光电二极管具有 10 mm×10 mm 的有效面积, 能够接收到充足的光信号, 并且具有响应快、灵敏度高、性能稳定、测量线性好、噪声低^[9]、不易老化等优点。

3.3 显示器模块

系统要求输出并显示测量结果, 包括吸光度变化值和抑制率, 要求能够显示字母和数字, 为了降低成本及减小仪器的体积, 系统选用 LCD (12864) 进行显示。LCD (12864) 具有功耗低、体积小、重量轻、超薄等许多其他显示器无法比拟的优点, 近几年来被广泛用于单片机控制的智能仪器仪表和低功耗电子产品中^[10]。它是带中文字库的点阵图形液晶显示模块, 可以显示 8×4 行 16×16 点阵的汉字, 也可完成图形显示。利用该模块灵活的接口方式和简单、方便的操作指令, 可构成全中文人机交互图形界面。低电压低功耗的特点正好可以满足便携式仪器的需要。仪器采用的单片机电路图如图 5 所示。

4 软件设计

系统软件设计采用 C 语言编程, C 语言对仪器硬件操作方便, 模块化程度高, 可读性与可移植性好。软件设计流程如图 6 所示。

系统设计的流程是: 仪器开机, LED 光源开启, 光电传感器采集光信号输出电信号, 经过 A/D 转换器进行信号转换后输入单片机进行数据处理, 得到吸光度值, 输出到显示屏。按空白键计时器开始计时, 3 min 结束后将空白样品的吸光度变化值显示在 LCD 显示屏上。如果按的是测量键, 3 min 后显示屏上直接显示抑制率 Y 值。

5 结果与讨论

5.1 有机磷农药的抑制率曲线

将乐果农药标准品配制一系列浓度梯度的农药溶液, 用本文设计的掌上检测仪测定其抑制率。以

图5 单片机电路图

图6 系统软件流程图

抑制率对农药的浓度作图(图7), 结果表明, 农药的抑制率与农药的浓度在 0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈良好的线性关系. 农药抑制的回归方程为 $Y=63.23x+1.74$, 相关系数 $R^2=0.9986$. 根据文献[11]的方法测量仪器检出限, 乐果农药的检出限为 0.058 $\mu\text{g/mL}$, 低于该

图7 有机磷农药抑制率曲线

农药的国家最大残留量标准^[12], 说明检测仪具有较高的灵敏度.

5.2 蔬菜样品的抑制率及回收率的测定

从市场购买一批蔬菜样品, 包括白菜、青椒、生

表 1 加标蔬菜样品农药残留检测结果

样品	敌敌畏		乐果		马拉硫磷	
	抑制率(%)	回收率(%)	抑制率(%)	回收率(%)	抑制率(%)	回收率(%)
白菜	12.3	106.5	10.2	98.6	11.2	102.9
青椒	14.5	117.2	12.2	108.3	13.1	112.5
生菜	11.2	99.6	9.5	95.7	10.5	96.5
西红柿	12.7	109.5	10.7	99.5	11.5	104.5
空心菜	11.5	102.3	9.8	96.2	10.6	98.3
黄瓜	13.8	112.8	11.5	103.7	12.7	107.6
娃娃菜	12.6	108.2	10.5	99.2	11.4	103.7

菜、西红柿、空心菜、黄瓜、娃娃菜, 平均分成 4 组, 一组作为空白样品, 另外 3 组分别喷洒 0.5 μg/mL 的敌敌畏、乐果、马拉硫磷农药作为加标样品. 利用本文设计的掌上检测仪与专业分光光度计(Shimadzu UV1800 紫外可见分光光度计, 日本)分别测量其抑制率, 并根据抑制率结果查农药抑制率回归方程求出回收率. 样品的前处理方法依据国标 GB/T5009.199-2003 法, 检测结果如图 8 和表 1 所示.

在相同的实验条件下, 每种蔬菜样品测量 5 个重复样, 分别计算平均值和标准偏差. 由图 8 检测结果可知, 本仪器和分光光度计测量结果有良好的相关性, 从标准偏差可以看出, 本仪器测量精密度更好, 测量结果准确度和精密度能够满足现场快速分析的要求. 根据国标中对抑制率标准的规定, 本实验检测

的蔬菜样品农药残留均未超标.

对加标蔬菜样品的测量结果发现, 3 种农药对几种蔬菜样品的回收率均在 95.7%~117.2%之间, 说明该检测仪对蔬菜中有机磷农药残留的测定有良好的准确度, 能够满足检测要求. 现在市场上存在的农残检测试纸通过显色来判断农药残留情况, 受检测对象影响可能会出现假阳性, 仅用于大量样品的初筛^[13]. 人类视觉具有主观性, 不同人存在着色觉差异, 仅凭人工来判断不变色、浅蓝色、天蓝色和空白对照卡色不可能实现准确检测, 最终造成实际检测工作中错检、漏检率较高^[14]. 而应用本检测仪进行蔬菜样品农药残留的检测具有检测速度快、操作简单、抑制率直读、小巧便携能够实现随时随地现场检测等优点, 有利于农残超标蔬菜的快速筛查, 具备一定的应用意义.

图 8 空白蔬菜样品农药残留检测结果

6 结论

本文设计的有机磷农药残留掌上检测仪是基于酶抑制率法原理, 以 STM32F103C8 单片机为控制核心, 以中心波长为 410 nm 的蓝紫色 LED 为单色光源, 以硅光电二极管为检测器, 经过信号转换和数据处理得到吸光度值, 并将吸光度值实时显示, 最终输出检测结果抑制率 Y 值. 实验表明, 该仪器能够准确测量出蔬菜中有机磷农药残留, 检出限低、精密度高, 且操作简单、仪器体积小、成本低、便于携带, 适用于现场快速检测, 有望应用于超市和果蔬批发市场等对果蔬进行现场农残检测.

参考文献

- 1 邱朝坤, 刘晓宇, 任红敏, 江丰. 食品与机械, 2010, 26: 40-42
- 2 侯芳菲. 农业工程技术(农产品加工业), 2008, 02: 32-35

- 3 杜娟. 广东化工, 2012, 3: 149–150
- 4 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测. GB/T5009. 199-2003. 北京: 中国标准出版社, 2004-01-01
- 5 Febbraio F, Merone L, Cetrangolo GP, Rossi M, Nucci R, Manco G. *Anal Chem*, 2011, 83: 1530–1536
- 6 蒋芸, 鲍丽莎, 曹正东. 实验室研究与探索, 2007, 6: 30–33
- 7 王小艳, 肖勇, 葛晓宇, 孙大雷, 郑哲. 沈阳化工大学学报, 2013, 25: 258–288
- 8 Veras G, Silva EC, Lyra WS, Soares SFC, Guerreiro TB, Santos SRB. *Talanta*, 2009, 77: 1155–1159
- 9 郑培超, 于斌, 刘克铭, 代玉, 王金梅. 重庆邮电大学学报, 2013, 25: 484–488
- 10 李金群. 机电信息, 2010, 36: 139–140
- 11 Ure TAM. *Spectrochimica Acta Part B*, 1997, 52: 1559–1565
- 12 中华人民共和国卫生部, 中华人民共和国农业部. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. GB 2763–2014. 北京: 中国标准出版社, 2014
- 13 王永章. 蔬菜科技, 2015, 10: 56
- 14 严林, 陆安祥, 栾云霞, 任东, 王纪华. 食品安全质量检测学报, 2014, 5: 748–753

Design of a hand-held organophosphorus pesticide residue detector

Li Rao, Mingru Zhang, Juan Liu, Yuehong Pang, Xiaofang Shen^{*}

School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

^{*}Corresponding author (email: xfshen@jiangnan.edu.cn)

Abstract: In order to sort out vegetables contaminated by organophosphorus pesticide and guarantee the safety of agricultural markets, a hand-held organophosphorus pesticide residue monitor, which can be used in the field test is designed in this paper. The detector is based on the enzyme inhibition method. A light emitting diode light source, a two-photoelectric sensor and silicon photoelectric diode are used for monochromatic source, detection circuit and signal collecting, respectively. The signals are processed by microcontroller to be converted into absorbance values. After digitalization, the absorbance values and inhibition rates are sent by the microcontroller to the liquid crystal display (LCD) module. Compared with traditional spectrophotometer, the detector is small, light and portable (127 mm×77 mm×35 mm) which can be used in the field test. The inhibition rate versus dimethoate concentration is linear over the range of 0.1 to 1.0 µg/mL with the linear correlation coefficient of 0.9986. The detection limitation for organophosphorus pesticide dimethoate is 0.058 µg/mL. The comparison results for detection of dimethoate residues in the vegetables indicate that there are good relevance between national standard method and the instrument. The designed instrument can be well used for rapid detection of organophosphorus pesticide residues in vegetables.

Keywords: organophosphorus pesticide, enzyme inhibition method, microcontroller, rapid detection

doi: 10.1360/N032015-00189