

关于改进和大力推行“乙酰胆碱酯酶抑制率 测定蔬菜水果农残”的建议

栗 淘* 覃卫红

(红河出入境检验检疫局 云南检验检疫局 云南 661000)

摘 要 本建议在原有基础上作了技术上改进,使抑制率的检测农残数据更为科学、严谨可信,使之可作为执法依据提供技术支持,从而高效快速地实现农残检测,食品安全保障中有力的补充,对大幅节省检测费用支出,保证食品安全有重大意义。

关键词 乙酰胆碱酯酶 (AChE) 抑制率 (inhibition ratio) 快速检测 (quick detection)

随着人们的生活质量的不断提高,健康意识不断加强,中国农产品出口面临重大机遇与挑战的关键时期,国家认监委计划举办“第十二届全国 HACCP 应用与认证研讨会”,可谓广开言路,对有效控制食品安全事故发生,推进农产品出口,提升 HACCP 体系理论水平都具有重大意义。在此,笔者谈谈关于食品加工、流通环节中的关键控制点:在原料验收环节,以及蔬菜、水果市场准入和出入境农残检测中,提出加大“乙酰胆碱酯酶抑制率测定蔬菜水果农残”(以下简称“抑制率法”)应用力度的建议,以高效、快捷、低成本保证食品安全、避免引起农产品质量的国际纠纷来增加一道保险;且建议将“抑制率”作为判定是否合格的重要参考数据作为供有关管理部门的执法依据。

抑制率法最早源于西方医学、农产品等领域,国内外的相关文献不少。有的国家或地区,如东南亚及中国台湾已将抑制率的检测结果作为判定农产品是否允许进入市场流通的重要依据之一。2001年以来,中国出台了《蔬菜上有机磷和氨基甲酸酯类农药残毒快速检测法》标准:NY/T448-2001和GB/T5009-2003。但若干年来,检验检疫系统、农业部门在对快速检测器具和检测人员的培训较为重视,在各地建立了大量的快速农残站。笔者感觉这么好的方法,在应用上还缺乏一定的力度,如有些管理部门还未将抑制率作为执法依据。原因是上述两个标准在抑制率检测的测试方法上本身有一定的缺陷,导致重现性较差,使采信上存在一定的难度。笔者通过实践,做了技术上的改进,解决了这方面的问题,使之科学性更强。

众所周知,合格的农药在农产品的生产中是不可缺的,若不施用农药,农作物在成熟前或萌芽状态基本就被病虫害消灭了,导致农作物的减产或绝收。聪明的学者研究了可降解的安全农药,在一定的时间内有毒性,确保农作物不受虫害、霉菌和杂草的干扰,正常健康地生长,只要严格控制休药期,农产品就安全无毒。每年数十万吨、价格以亿计的农药用于田间地头,农药销售、种植基地都有专业的植物医生们做技术指导,但在利益驱动下,不懂科学乱用药的、或购到假农药的、追求华丽的外观不严格遵守休药期的现象难以避免,因此产生了农残检测的行业。

现今农残检测的设备主要是气相色谱或气质联用仪等,这类设备能对农残进行定性定量的准确测定,很多国家和地区的法规对各种农药限量制定了标准,但检测设备价格基本都在数十万元以上,耗材费用高等诸多因素,导致检测费高。目前通常按检测农药种类收费,每种农药检测费通常在150元到400余元。农药的施用随时间、地区及病害不同,所用农药种类繁多,这就要求对农产品样品进行多种农药项目的检测,一个样品仅农残项目的检测费就高达一两千元甚至更多,检测费用多数情况下远远高于蔬菜水果本身的利润,且从样品送达

* 第一作者简介:栗淘,男,云南红河出入境检验检疫局,主任科员,从事食品化矿金检测的研究,通信地址:云南省红河州个旧市建设路88号,E-mail:879903385@qq.com,电话:0873-2212221。

到出具检测报告耗时长达数天,更长的达数月。一边是劳动密集型的生产者种植出价值在一、两元一斤的农产品,鲜蔬菜水果保质期短,冷藏可稍微延长;另一边是昂贵的进口的检测设备、检测费,还有一些专门从事农残检测的技术人员和漫长的检测周期,还不等检测结果出来,蔬菜水果早就变成肥料!特别是食品加工企业的原料检测,若等检测结果出来,早已经变质,不能用于食品加工了,失去了检测意义!这,显然是一个不等式。

消费者对所购的蔬菜水果是否安全无法判断,无力对手中一把两三元菜支付数千元的检测费。尽管目前检测设备购置及检测费用主要是国家投入进行管理,但对每天数以亿计批次的蔬菜水果,色谱法的检测力不从心,从互联网中查到的数据表明,可谓杯水车薪,一些拥有数千万元设施的机构每年所检测的样品数屈指可数,年检测万个样品的实验室寥寥无几,能检测的农药种类相当局限,且检测出率并不高。一次,笔者用酶抑制法对某地即将上市的水果蔬菜进行检测,发现不合格率相当高,嘱咐延长采收期,以确保产品质量与安全。

如何来解上面这个不等式呢?“快速检测法”的问世,当仁不让!目前快速主要有“速测卡法”、“抑制率法”,前者一个样品检测费通常在一两元,后者则不超过十元(含人工、设备折旧、房租费),且检测量越大,成本越低。速测卡法操作简单,只要像 PH 试纸一样,将测试纸在蔬菜样品上擦几下,用手心的温度培养几分钟,观察测试纸的颜色变化,就可确定是否为农药阳性,可广泛用于田间地头,商贩采购、大型食品加工、餐馆等进货时的质量把关用。而抑制率所用的设备主要是分光光度计、天平等,价值少则三五千,多则不过万元的设备就可对大多数蔬菜、水果中的有机磷等农药残留是否达到安全指标做出准确判定,通常一个熟练的操作人员 30 分钟可检测 4、5 个样品,一两小时可测出 20 余个样品。

快速检测用的酶是一种从苍蝇头部、或动物如牛、鸡的血清中提取物,称为乙酰胆碱脂酶,对有机磷、氨基甲酸酯类农药极为敏感,在一定条件下与样本中的农药反应,可观察到颜色的变化,或用分光光度计在 412nm 处检测颜色的变化率,若颜色变化很快,宛若湖里的鱼欢蹦乱跳,表明无毒,若颜色基本不变,活性被大大抑制,如水中的鱼基本翻了肚子,则说明样本中的农药残毒高,引用抑制率进行表述。以国标为例,抑制率高于 50% 为不合格,标准注明与气相色谱法检测结果吻合率达 80% 以上。可以形象理解为,在一塘水池中养 100 条鱼,若死率在 50 条以上,则可以判定水中有毒,不能饮用,具体是什么种类的毒药虽不能定性一样,抑制率法只能判定蔬菜水果中是否有高残毒,可能是一种或多种农残总量贡献,但不能确定具体农药种类。人们重点关注的是能否食用,而不是农药种类!抑制率法经济、快速、高效,刚好解决了上述的不等式问题。

研究表明,原法中不严谨导致测量不稳定,与其它检测一样,作为所提供的法律数据,检测需规范严谨。

笔者做了如下改进,1、制样:干样品如茶叶类要制成粉,蔬菜水果类水分高的要制成浆,保证样品的匀一性;2、对提取的分析液增加快速定性滤纸过滤,使溶液清亮透明,因滤纸对缓冲液的吸附作用,所以改样品中加 5ml 缓冲液为 6ml,且在接过滤液的杯上事先画好 2.5ml 刻度线,体积不足时再加少许缓冲液淋洗滤纸及样品,确保分析液体积基本为 2.5ml;3、37℃ 培养时若因培养箱或水浴加热过程中蒸发浓缩的要用缓冲液补足 2.5ml;4、对于色度过大的吸光度超过光度计读数限量的,改 1cm 比色皿为 0.5cm;5、出具法律用数据时,取双杯检测平均值;6、比色时技巧及注意事项:将培养毕的检测液置入 1cm 或 0.5cm 比皿中读取吸光度并记录后,从加入底液起用秒表计时,确保加底液后的显色反应为准确的 3 分钟;对批量样品的检测,测吸光度加底液时,从第一个样加入底液后起计时,按 10 秒间隔时间按顺序依次加入底液的,以便批量操作时能保证每个样品的反应时间准确为 3 分钟时能记录下吸光度;根据操作人员自己的情况控制每次加底液的显色杯数,确保加底液后一分钟后两分半钟内能使每杯都能依次尽量摇匀。实践证明改进后的方法,重现性良好,测出抑制率大于 50% 以上的,不确定度小于 7%,50% 以下的不确定度小于 5%,对标准内提到的除几种有刺激性干扰的蔬菜外,完全能满足仲裁需要,且与相应的色谱图比对极为吻合。若

抑制率法得到广泛应用与认可，或作为色谱法的筛查，对大幅节省检测成本、经费支出有重大意义。

在此笔者还有一个建议，就是将每天食用量较少的，或非每天必食的农产品，如水果类的不合格判定抑制率定为 90%以上，与主食的蔬菜类的 50%以下为合格予以分别对等待，这也符合国际通行做法，如美国农药限量中，规定甲基硫菌灵在蔬菜类时限量规定为 0.1 到 1mg 左右，而在桃中限量为 15，中国蔬菜限量为 0.1 左右，而水果则为 3。