

《蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测》

方法编制说明

2023 年 8 月

目 录

| | |
|--------------------|---|
| 一、 研究背景与意义..... | 1 |
| 二、 编制工作简况..... | 2 |
| 1.任务来源..... | 2 |
| 2.编写经过..... | 3 |
| 三、 编写的原则..... | 3 |
| 四、 主要技术内容说明..... | 3 |
| 1.样品处理..... | 3 |
| 1.1 样品的选择..... | 3 |
| 1.2 样品的制备..... | 4 |
| 1.3 样品的前处理..... | 4 |
| 2.检测方法..... | 5 |
| 2.1 分光光度法..... | 5 |
| 2.1.1 检测原理..... | 5 |
| 2.1.2 水解条件的选择..... | 5 |
| 2.1.3 显色条件的选择..... | 6 |
| 2.2 检测卡法..... | 6 |
| 2.2.1 检测原理..... | 6 |
| 2.2.2 水解条件的选择..... | 6 |
| 2.2.3 显色条件的选择..... | 7 |
| 3.结果判定..... | 7 |
| 3.1 样品本底的检测结果..... | 7 |
| 3.2 结果判定..... | 7 |
| 3.2.1 分光光度法..... | 7 |
| 3.2.2 检测卡法..... | 7 |
| 4.性能指标..... | 8 |
| 4.1 分光光度计..... | 8 |
| 4.1.1 一致性分析..... | 8 |

| | |
|--|----|
| 4.1.2 检出限的确定 | 8 |
| 4.1.3 其他性能指标的确定 | 9 |
| 4.1.4 重复性验证 | 9 |
| 4.1.5 交叉反应率 | 9 |
| 4.2 检测卡法 | 10 |
| 4.2.1 一致性分析 | 10 |
| 4.2.2 检出限的确定 | 10 |
| 4.2.3 其他性能指标的确定 | 10 |
| 4.2.4 重复性验证 | 10 |
| 4.2.5 交叉反应率 | 11 |
| 5.结论 | 11 |
| 五、标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性 | 11 |
| 六、重大分歧意见的处理经过和依据 | 11 |
| 七、标准性质的建议和说明 | 11 |
| 八、贯彻标准的要求和措施建议 | 11 |
| 九、废止现行相关标准的建议 | 11 |
| 十、其它应予说明的事项 | 12 |

一、研究背景与意义

1. 研究背景和意义

民以食为天，食品是否安全关系到广大人民群众的身体健康和生命安全，关系到社会的稳定 and 经济发展大局，关系到党和政府的形象和方针政策措施的贯彻实施。我国是农业大国，食用农产品在我国经济发展中占据较大的比重。长期以来，我国化学肥料和农药的过量施用，引起了食用农产品质量安全等重大问题。其中，农产品过度依赖农药是目前我国环境污染与食品安全问题的一个重要隐患。拟除虫菊酯类农药是模拟天然除虫菊素由人工合成的一类杀虫剂，因具有杀虫谱广、高效、低毒、击倒快、残留少等特点，被广泛应用于果园、农田畜舍等害虫防治。有研究表明，拟除虫菊酯类农药可通过食物链进入人体，在人体中富集，表现出致癌、致畸、致突变等慢性危害。GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中对谷物、油料、蔬菜、水果、动物肉类等食品中拟除虫菊酯类农药最大残留限量均有明确的要求。近年来，随着高毒有机磷农药在我国被逐步禁用，拟除虫菊酯类农药的使用量逐年加大，其在食用农产品中的残留超标问题屡有发生，导致百姓对食用农产品质量存在担忧，对市场监管缺乏信心。

在国家食品安全监督抽检实施细则中，一直将高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯等项目列为食用农产品抽检项目。2018 至 2022 年市场监管总局组织食品安全监督抽检，结果显示食用农产品中农药残留超标 247 批次，其中菊酯类农残超标 6 批次，表明拟除虫菊酯类农药存在超标和滥用问题。我国《第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》中指出，要深入实施食品安全战略，加强食品全链条质量安全监管。但是，实验室仪器检测方法受样品处理、仪器条件、人员等限制，难以及时、快速全面地对食品的生产、加工、流通和销售等各环节实施全程管理和监控，因此建立食用农产品中农药残留快速检测方法尤为必要。研究表明拟除虫菊酯类农药内吸性小，施用后主要附着在植物表面，比内吸性强的有机磷和氨基甲酸酯类农药更适合用快速检测设备进行现场检测。因此，建立拟除虫菊酯类农药残留快速检测方法，增加样品的检测数量，扩大食品安全监控范围和广度，降低实验成本，实现田间到餐桌全链条检测，对食用农产品安全监控、保障人民饮食健康，具有重要意义。

2. 国内外研究进展

目前,国内外已有相对成熟的拟除虫菊酯类农药的仪器标准检测方法。欧盟制定了 BS EN 15662 :2018 Foods of plant origin. Multimethod for the determination of pesticide residues using GC and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE. Modular QuEChERS-metho, 该方法中包含拟除虫菊酯类农药的检测。我国也建立了一系列标准方法,如 GB/T 5009.146-2008 《植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留量的测定》、GB 23200.85-2016 《食品安全国家标准 乳及乳制品中多种拟除虫菊酯 农药残留量的测定 气相色谱-质谱法》、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》。

目前拟除虫菊酯类农药的检测手段仍以大型仪器为主,其准确性可满足监督检查的需求,但该检测方法需要监管机构配备相应的检测设备及专业操作人员,且检测周期较长,不符合农产品的消费属性,难以及时保障人们的食品安全。此外,在拟除虫菊酯类农药的快速检测方面虽然已开展部分研究,但目前仍未产生国家认可的标准化方法,不能在实际监管中进行应用。因此,我们依据国家市场监督管理总局征集食品快检方法的相关要求,拟建立两种蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测方法,包括分光光度法和检测卡法,可同时测定 6 种常见含氰基拟除虫菊酯类农药,其详细信息见表 1。

表 1 标准物质中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子质量

| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | CAS号 | 分子式 | 相对分子质量 |
|----|---------|--------------------|------------|-------------------------|--------|
| 1 | 氟氯氰菊酯 | Cyfluthrin | 68359-37-5 | $C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$ | 434.29 |
| 2 | 高效氯氟氰菊酯 | Lambda-cyhalothrin | 91465-08-6 | $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ | 449.85 |
| 3 | 氯氰菊酯 | Cypermethrin | 52315-07-8 | $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ | 416.30 |
| 4 | 溴氰菊酯 | Deltamethrin | 52918-63-5 | $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ | 505.20 |
| 5 | 甲氰菊酯 | Fenpropathrin | 39515-41-8 | $C_{22}H_{23}NO_3$ | 349.42 |
| 6 | 氰戊菊酯 | Fenvalerate | 51630-58-1 | $C_{25}H_{22}ClNO_3$ | 419.90 |

二、编制工作简况

1. 任务来源

国家市场监督管理总局技术创新中心(农产品安全快速检测与追溯)筹建计划项目。

2. 编写经过

(1) 根据 2021 年国家市场监管技术创新中心（农产品安全快速检测与追溯）筹建计划任务书，课题组对现有相关国家标准进行论证，成立标准起草小组。

(2) 标准起草小组分别于 2023 年 6 月 12 日、7 月 10 日召开两次小组会，形成标准初稿。为确定方法的样品提取条件、分析步骤及各项技术参数的评价，在本单位和相关协作实验室进行了大量的方法研究、验证和数据统计，在广泛的调查研究和必要的试验验证的工作基础上，根据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写规则》及 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》所规定的内容和格式编写完成了《蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测》方法草案。

三、编写的原则

本标准是按 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和《食品快速检测产品符合性评价程序》要求编写的。

结合我国当前农药使用现状及食品安全抽检任务情况，研制了两种蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测方法，包括分光光度法和检测卡法，考虑基层监管部门的检测能力和实际情况，建立了两种灵敏度高、选择性好、操作便捷且适用于基层监管机构使用的含氰基拟除虫菊酯类农药快速检测方法。

四、主要技术内容说明

1. 样品处理

1.1 样品的选择

本方法选择测试的蔬菜样本包括韭菜、芹菜、小白菜、油菜以及菠菜。这五种蔬菜的选择依据主要有三个方面：一是在 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中上述五种蔬菜中拟测定的六种含氰基拟除虫菊酯的残留限量均在 0.5 mg/kg 以上，最大不超过 2 mg/kg，如表 2 所示，处于本方法的最优检测范围；二是上述五种蔬菜的基质效应对本方法显色反应的干扰程度接近，可统一确立判定样本阴、阳性的阈值，如分光光度法测定蔬菜本底吸光度值的表 3 所示，可见，韭菜、芹

菜、小白菜、油菜以及菠菜本底吸光度值在0.095~0.150范围，而大白菜的本底吸光度值大于0.3，为避免无法判定样品阴阳性，在本方法的建立过程中不选择大白菜作为检测对象；三是调研近年来国家及地方市场监管局开展的农产品质量安全抽检结果信息发现，蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留主要集中在芹菜和韭菜上，其他蔬菜品种少有报道。

表 2 GB 2763-2021 规定的五种蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药的最大残留限量，mg/kg

| | 氟氯氰菊酯 | 高效氯氟氰菊酯 | 氯氰菊酯 | 溴氰菊酯 | 甲氰菊酯 | 氰戊菊酯 |
|-----|-------|---------|------|------|------|------|
| 韭菜 | 0.5 | 0.5 | 1 | / | 1 | / |
| 芹菜 | 0.5 | 0.5 | 1 | 2 | 1 | / |
| 小白菜 | 0.5 | 2 | 2 | 0.5 | 1 | 1 |
| 小油菜 | / | / | 0.7 | / | / | / |
| 菠菜 | 0.5 | 2 | 2 | 0.5 | 1 | 1 |

表 3 分光光度法测定各种类蔬菜本底的吸光度

| | 韭菜 | 芹菜 | 小白菜 | 油菜 | 菠菜 | 大白菜 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 | 0.105 | 0.107 | 0.106 | 0.103 | 0.148 | 0.303 |
| A2 | 0.119 | 0.116 | 0.129 | 0.108 | 0.114 | 0.398 |
| A3 | 0.127 | 0.122 | 0.126 | 0.118 | 0.126 | 0.495 |
| A4 | 0.106 | 0.105 | 0.125 | 0.125 | 0.106 | 0.578 |

1.2 样品的制备

对于挑选出的五个品种蔬菜考察其样本制备方法，其中芹菜、小白菜、小油菜、菠菜可直接粉碎备用。而对于韭菜样品，如果直接粉碎进行后续处理，其本底吸光度值高于0.400。由于韭菜中含氰基拟除虫菊酯类农药在各地方抽检中经常出现不合格批次，因此需要改变样本制备方法从而降低韭菜的本底吸光度值。通过条件优化发现，韭菜粉碎前，先取约100 g样品于微波炉中，中高火微波处理2 min，粉碎备用即可。

1.3 样品的前处理

样品前处理按照标准的QuEChERS方法进行。称取10.0 g粉碎蔬菜（精确至0.1g），向其中加入10 mL乙腈、4.0 g无水硫酸镁、1.0 g氯化钠，剧烈震荡1 min后，5000 r/min离心5 min。吸取上清液4 mL于塑料离心管中，加入0.6 g无水硫酸镁、100 mg N-丙基

乙二胺吸附剂 (PSA)、30-100 mg 石墨化碳吸附剂 (GCB) (其中芹菜加入30 mg, 小白菜、油菜、韭菜加入60 mg, 菠菜加入80-100 mg), 涡旋混匀2 min, 5000 r/min离心5 min。吸取上清液2 mL放入玻璃比色管中, 在45℃水浴中氮气吹干, 待测。

其中不同蔬菜品种所使用的吸附剂GCB略有不同, 根据前期蔬菜加标实验结果发现, 芹菜颜色较浅, 净化过程中需加入30 mg GCB; 对于韭菜、小白菜和小油菜, 净化过程需加入50-60 mg GCB, 而对于菠菜, 净化过程中需要加入80-100 mg GCB, 才可以在除掉干扰物的情况下获得满意的回收率 (80-120%)。需要注意的是, 加入GCB的量可以根据蔬菜提取溶液的颜色深浅适当调整, 使溶液为浅黄色或无色。考察了C18小柱的净化效果, 实验表明, 样品经过C18小柱净化, 可以去除极性较大的杂质, 使显色反应更稳定。

2. 检测方法

本标准研制了两种蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药的检测方法, 分别为: 分光光度法和检测卡法。

2.1 分光光度法

2.1.1 检测原理

本方法采用化学显色原理。样品中的含氰基拟除虫菊酯类农药经提取在一定的碱性条件下水解释放氰根离子, 氰根离子在该碱性条件下可与对硝基苯甲醛反应生成一种活性还原剂氰醇中间体, 氰醇中间体可进一步与氯化三苯基四氮唑发生显色反应生成红色染料1,3,5-三苯甲臍, 用分光光度计在480nm处测定产物吸光度。

2.1.2 水解条件的选择

方法中选用常见的碱试剂氢氧化钠对含氰基拟除虫菊酯类农药进行水解。先于经过前处理后得到的反应管中加入2 mL纯水并超声2 min, 由于后续水解和显色反应均在该反应管中进行, 且显色试剂对硝基苯甲醛的溶剂为乙醇, 可溶解含氰基拟除虫菊酯类农药, 因此不会影响农药的回收率。为了使得样本中农药的浓度基本不发生明显降低, 尽量选择加入较小的氢氧化钠溶液体积, 而与此同时, 为了保证农药最大程度水解, 需要较高的氢氧化钠溶液的浓度, 通过优化筛选, 最终选择在2 mL待测液中加入30 μ L浓度为42.5 g/L的氢氧化钠水溶液, 可获得后续较明显的显色反应结果。

2.1.3 显色条件的选择

样本经过高浓度氢氧化钠溶液处理后,再向其中加入显色剂对硝基苯甲醛和氯化三苯基四氮唑进行化学显色反应,通过显色剂浓度以及加入体积、反应温度以及反应时间的优化实验,得到在碱处理后的样本中依次加入2 mL浓度为4.0 g/L的对硝基苯甲醛乙醇溶液、400 μ L浓度为40.0 g/L的氯化三苯基四氮唑水溶液,摇匀后于45 $^{\circ}$ C水浴锅中放置10 min后,可获得较明显且稳定的显色反应结果。检出限浓度的6种拟除虫菊酯类农药的吸光度值见表4。

表4 6种拟除虫菊酯类农药的吸光度值

| | 氟氯氰菊酯 | 高效氯氟氰菊酯 | 氯氰菊酯 | 溴氰菊酯 | 甲氰菊酯 | 氰戊菊酯 |
|----|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| A1 | 0.269 | 0.272 | 0.289 | 0.258 | 0.300 | 0.301 |
| A2 | 0.275 | 0.266 | 0.278 | 0.266 | 0.289 | 0.298 |
| A3 | 0.279 | 0.275 | 0.296 | 0.259 | 0.297 | 0.296 |

2.2 检测卡法

2.2.1 检测原理

本方法采用化学显色原理。含氰基拟除虫菊酯类农药经提取在一定的碱性条件下水解释放氰根离子,向含有氰根离子的待测溶液中加入氯化三苯基四氮唑溶液后,再共同滴加到含氰基拟除虫菊酯类农药检测卡上,与预固载的对硝基苯甲醛发生显色反应(粉红色),通过与空白颜色比较,判定样本中是否含有含氰基拟除虫菊酯类农药。

检测卡法虽然在显色反应原理上与分光光度法一致,但由于其采用高分子材料固载技术将其中一种反应指示剂对硝基苯甲醛固载到设计有亲疏水通道的多孔滤纸的亲水区域,存放于4 $^{\circ}$ C冰箱中避光可保存一年,随取随用,后续使用较小的上样量,且无需加热设备,无需分光光度计,在较短的时间内即可通过颜色比对得到灵敏的显色反应结果,相对于分光光度计法,具有更好的便捷性。

2.2.2 水解条件的选择

方法中选用常见的碱试剂氢氧化钠对含氰基拟除虫菊酯类农药进行水解。先于经过前处理后得到的反应管中加入1 mL体积分数为10%乙醇水溶液,并超声2 min。这

里选择体积分数为10%的乙醇水溶液而非纯水，是因为后续显色反应需要在加入碱溶液水解后进行反应，为避免农药未完全溶解，选择积分数为10%的乙醇水溶液复溶处理后的样本。在实际操作中，发现直接加10%的乙醇溶液复溶效果不理想，改为加入100 μL 乙醇和900 μL 水，超声混匀，保证样品中农药可以溶解。为了使得样本中农药的浓度基本不发生明显降低，尽量选择加入较小的氢氧化钠溶液体积，而与此同时，为了保证农药最大程度水解，需要较高的氢氧化钠溶液的浓度，通过优化筛选，最终选择在1 mL待测液中加入10 μL 浓度为85.0 g/L的氢氧化钠溶液，可获得后续较明显的显色反应结果。

2.2.3 显色条件的选择

样本经过高浓度氢氧化钠溶液处理后，再向其中加入指示剂氯化三苯基四氮唑溶液，通过氯化三苯基四氮唑溶液浓度以及加入体积、反应时间的优化实验，得到加入300 μL 浓度为135 g/L的氯化三苯基四氮唑溶液后，将得到的溶液滴加到检测卡的检测点上，待溶液被吸收，静置5 min，可获得较明显且稳定的显色反应结果。

3. 结果判定

3.1 样品本底的检测结果

采用本标准中的前处理方法处理蔬菜样品，50个蔬菜样品的本底值从分光光度法的显色反应吸光度值来看处于0.095~0.163之间，35个蔬菜样品的本底值从检测卡法的显色反应颜色变化值来看处于4~26之间。

3.2 结果判定

3.2.1 分光光度法

根据本标准选择检测的蔬菜样品本底检测结果以及分光光度法检测限的颜色变化值，设定判定阴性和阳性样品的吸光度阈值为0.220。样品吸光度小于阈值吸光度，则为阴性样品；样品吸光度大于阈值吸光度，则为阳性样品。当检测结果为阳性时，应采用其他分析方法进行确证，进一步确定农药品种和含量。

3.2.2 检测卡法

采用商品化农残快速检测仪测定样品检测卡和对照检测卡的颜色 RGB 值，并计算样

品检测卡与对照检测卡 RGB 差值，根据本标准选择检测的蔬菜样品本底检测结果以及检测卡法检测限的颜色变化值，设定阴性样品和阳性样品判定的颜色 RGB 差值阈值为 80。当样品检测卡与对照检测卡的颜色 RGB 差值大于 80，则判定样本为阳性；当样品检测卡与对照检测卡的颜色 RGB 差值小于 80，则判定样本为阴性。

当检测结果为阳性时，应采用其他分析方法进行确证，进一步确定农药品种和含量。

4. 性能指标

4.1 分光光度计

4.1.1 一致性分析

选取自然样品，菠菜、芹菜、小白菜、小油菜和韭菜各 50 份，分别用分光光度法和仪器方法 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》进行对比。两种方法的一致性分析按市场监管总局《食品快速检测产品符合性评价程序》进行卡方检验与显著性差异分析。

实验数据表明，分光光度法与 NY/T 761-2008（第 2 部分 方法二）的阳性确证比率在 95%的置信区间内没有显著性差异。

4.1.2 检出限的确定

空白试样：选取经确认不含 6 种含氰基拟除虫菊酯类农药的芹菜、菠菜、小油菜、小白菜和韭菜样品各 20 例，按样品制备步骤操作。

加标试样：取上述空白样品混匀后，称取适量于离心管中，加入适量标准工作溶液，使氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯浓度分别为 0.25mg/kg、0.50mg/kg、1.0mg/kg，甲氰菊酯浓度为 0.20mg/kg、0.40mg/kg、0.8mg/kg，每种农药的每种浓度水平样品各 20 例，之后按样品制备步骤操作。

试样总数：每种基质共 380 例，其中阴性试样 140 例（包括空白试样 20 例和添加浓度为 0.25mg/kg 的加标试样 120 例（每种农药 20 例，共 6 种）），阳性试样 240 例（包括添加浓度为 0.50mg/kg 的加标试样 120 例和添加浓度为 1.0mg/kg 的加标试样 120 例）。

GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定：上述五种蔬菜中拟测定的六种含氰基拟除虫菊酯的残留限量均在 0.5 mg/kg 以上，最大不超过

2 mg/kg。根据《食品快速检测方法评价技术规范》“最低检出水平（检出限）设置对于存在国家标准限值规定的物质应小于或等于限值规定”，本方法的检出限氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯为 0.5 mg/kg，甲氰菊酯为 0.4 mg/kg。

取空白试样及加标样品（添加浓度为氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯浓度分别为 0.25mg/kg、0.50mg/kg、1.0mg/kg，甲氰菊酯浓度为 0.20mg/kg、0.40mg/kg、0.8mg/kg）各 20 例，用本方法进行检测，以检出率（阳性样本比例）为 95%时的浓度为方法检出限。

实验结果表明，本方法的检出限设置氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯为 0.5mg/kg，甲氰菊酯为 0.4mg/kg 可行。

4.1.3 其他性能指标的确定

用本方法对上述每种基质共 190 例试样进行检测，样品中农药含量为 0 和 0.5 倍检出限水平用于计算假阳性率，农药含量为检出限和 2 倍检出限水平用于计算假阴性率。

实验结果表明，本方法的性能指标设置为灵敏度 $\geq 95\%$ 、特异性 $\geq 85\%$ 、假阴性率 $\leq 5\%$ 、假阳性率 $\leq 15\%$ 可行。

4.1.4 重复性验证

测试基质为芹菜、菠菜、小油菜、小白菜、韭菜，采用空白试样及添加 6 种农药检出限水平的加标样品进行验证，每隔 7 天进行一次实验，每一水平 10 平行，由同一实验室内相同的实验人员使用相同的设备来完成，计算 POD 值（检出阳性结果次数占有所有检测结果的比率）。实验结果显示，三次实验的 10 个平行检测结果均无明显差异，表明方法重复性较好。

4.1.5 交叉反应率

本标准中对于含氰基拟除虫菊酯类农药的两种检测方法原理均基于农药在碱性条件下水解生成氰根离子，氰根离子在此碱性条件下与指示剂发生反应，生成有色化合物，根据颜色的深浅判定样本中含氰基拟除虫菊酯类农药残留是否合格。由于指示剂检测对象的唯一性（仅针对氰根离子），因此所提出的两种检测方法特异性良好，仅能测定在两种方法中提出的碱性条件下水解出氰根离子的农药。实验考察了含不同

取代位置氰基农药的交叉反应情况，通过前期实验发现，啉虫脒、噻虫啉、氟虫腈、百菌清均不发生显色反应，得出交叉反应率均小于 0.1%。而化学结构相似的另两种含氰基菊酯类农药氟氰戊菊酯和氟胺氰菊酯表现出较低的灵敏度，当氟氰戊菊酯和氟胺氰菊酯加标浓度为 1.75 mg/kg 的蔬菜样本中可得到阳性结果，因此这两种农药存在交叉反应，交叉反应率为 35%。

4.2 检测卡法

4.2.1 一致性分析

选取自然样品，菠菜、芹菜、小白菜、小油菜和韭菜各 50 份，分别用检测卡法和仪器方法 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》进行对比。两种方法的一致性分析按市场监管总局《食品快速检测产品符合性评价技术要求》进行卡方检验与显著性差异分析。

实验数据表明，检测卡法与 NY/T 761-2008（第 2 部分 方法二）的阳性确证比率在 95%的置信区间内没有显著性差异。

4.2.2 检出限的确定

样品设置同分光光度法。

实验结果表明，本方法的检出限设置氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯均为 0.5mg/kg，甲氰菊酯为 0.2mg/kg 可行。

4.2.3 其他性能指标的确定

用本方法对上述每种基质共 380 例试样进行检测，样品中农药含量为 0 和 0.5 倍检出限水平用于计算假阳性率，农药含量为检出限和 2 倍检出限水平用于计算假阴性率。

实验结果表明，本方法的性能指标设置为灵敏度 $\geq 95\%$ 、特异性 $\geq 85\%$ 、假阴性率 $\leq 5\%$ 、假阳性率 $\leq 15\%$ 可行。

4.2.4 重复性验证

测试基质为芹菜、菠菜、小油菜、小白菜、韭菜，采用空白试样及添加 6 种农药检出限水平的加标样品进行验证，每隔 7 天进行一次实验，每一水平 10 平行，由同一实验室内相同的实验人员使用相同的设备来完成，计算 POD 值（检出阳性结果次

数占有所有检测结果的比率)。实验结果显示,三批次检测卡的10个平行检测结果均无明显差异,表明方法重复性较好。

4.2.5 交叉反应率

同分光光度法。

5. 结论

本标准建立了蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测方法,该方法简便、快捷、可操作性好,灵敏度、特异性、假阴性率和假阳性率等性能指标均满足食品快速检测方法要求。

目前我国尚无蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测方法标准,本标准的建立,能够实现6种含氰基拟除虫菊酯类农药的快速检验需求,为实现田间到餐桌全链条检测,对食用农产品安全监控,具有重要意义。

五、标准体系中的位置,与现行相关法律、法规、规章及相关标准,特别是强制性标准的协调性

本标准技术指标符合我国现行相关法律、法规、规章及相关标准要求。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在编写过程和审定过程中未出现重大分歧意见。

七、标准性质的建议和说明

建议本标准以团体标准的形式发布和试运行,经过1年的试用后推荐为相关行业标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准发布后立即实施。大连市分析测试学会组织该项标准的宣贯工作。

九、废止现行相关标准的建议

该标准属首次起草,无现行相关标准废止。

十、其它应予说明的事项

暂无。