

# 浅谈柑桔农药残留检测的质量控制\*

赵其阳 焦必宁\*\* 王成秋 张耀海

(西南大学柑桔研究所 / 农业部柑桔及苗木质量监督检验测试中心 重庆 400712)

**摘要:**概述了柑桔农药残留检测的质量控制,包括实验室残留检测基本条件,柑桔样品的采集、处理和贮存,农药标准物质的采购、配制与贮存,分析方法的选择与确认,定量以及检测过程质量控制等。

**关键词:**柑桔;农药残留;检测

**中图分类号:**S 666; TQ 450.2<sup>+</sup> 63 **文献标志码:**A **文献编号:**1007-1431(2009)03-0065-03

随着日本《肯定列表制度》和欧盟新的《食品安全法》的实施,涉及到柑桔中的有机磷、有机氯及杀菌剂等农药残留种类越来越多,且最大限量值(maximum residual limits, MRL)更趋严格,如我国GB 2763—2005中将六六六的MRL降到0.05 mg/kg<sup>[1]</sup>;加之柑桔样品基质种类多且成分复杂,易对检测结果产生多种干扰,造成检测结果不稳定,影响检测准确性。笔者结合多年从事柑桔农残检测工作的经验和实验室质量管理体系运行的体会,对柑桔农残检测质量控制的关键环节进行了探讨。

## 1 农药残留检测基本条件

实验室是获得柑桔农残检测结果的关键场所。农残检测质量要能达到预定水平,必须要有合格的、有效运行的检测实验室和合格的检测人员。因此,实验室应按照国际通用标准运作,依据ISO/IEC 17025:2005和《实验室资质认定评审准则》(国认实函[2006]141号)或国家标准GB/T 27025—2008<sup>[2]</sup>中的规定要求,建立完善的内部质量管理体系,通过管理体系的有效运行,对资源和过程进行全方位控制,规范各项操作,确保人员、设备、样品、方法及检测流程等直接影响检测结果的关键要素始终处于受控状态。

## 2 柑桔样本采集、处理与贮存

该环节质量控制的关键是保证所采集制备的样本具有代表性。柑桔采样过程应符合国家标准GB 8855—2008<sup>[3]</sup>或农业行业标准NY/T 789—2004<sup>[4]</sup>等的相关规定,要求对抽样人员进行培训,使其掌握相关取样标准规定的技术方法,并在取样、包装和运输过程中严格执行;抽取样本量一定要满足农残检测的需要,包括留存副本的需要量。在运输过程中要避免变质和污染。

样本送达实验室后,尽可能在最短时间内完成检测。柑桔样本量应不少于3 kg<sup>[3,4]</sup>,果皮和果肉

分开处理<sup>[4]</sup>,并做好记录。测定不稳定的或挥发性的农残时,应在样本送达当天就立即进行处理。柑桔果皮样本可以在低温条件下(如干冰存在)粉碎,而柑桔果肉样本在室温下,用粉碎机粉碎并匀浆。制作样本的过程中应确保制成样品的代表性和避免交叉污染。短期贮存(小于7天)的样本,应密封后在1~5℃下保存;贮存较长时间的样本,经过预处理后转入食品塑料袋(或瓶)或具塞广口玻璃瓶中,在-18℃以下保存待测。样品解冻后,果皮样品可立即称样分析,而果肉样品应重新匀浆后再称样。

柑桔农残提取,果皮和果肉样品一般分别采用振荡法和匀浆法浸提。如果温度、pH值等参数影响到提取效果,则须适当控制。如柠檬样品的pH值太低,适当调节样本pH值至7.0左右,这样可大大提高样品中农残的提取率。提取液浓缩蒸发时溶剂不可全干,一般可加入少量高沸点溶剂作为“保护剂”,从而尽量减少痕量物质的损失。浓缩温度要尽可能的低,避免提取液沸腾起泡或液滴溅散;时间亦不宜过长。因此,可采用氮吹或减压旋转蒸馏法提取,但一般不用空气流,因为空气会造成某些农药的氧化反应,或引入水分和其他污染物等。

由于残留分析基质的复杂性,样品预处理过程中应尽可能采取有效的净化手段,最大限度地减少基质干扰,有助于结果更加准确可靠。如用微波消解和磷酸处理的方法去除温州蜜柑汁中的硫化物干扰,固相萃取、固相微萃取、基质固相分散、加速溶剂萃取、整体柱微萃取等新技术,在实际检测中可以根据需要选用。

## 3 农药标准物质的采购、配制与贮存

农药标准物质是农残定量检测的准绳,其质量

\* “十一五”科技支撑项目(2007BA D47 B07)和现代农业产业技术体系建设功能科学家岗位资助。

\*\* 通信作者。焦必宁,男,研究员。E-mail: bljiao@tom.com

控制的核心是保证标准物质的相对纯度和有效性。每种农药标准物质应明确标出接受日期和有效期。对于购买已配好的附有证书的农药标准溶液,应按供应商的指导意见或标准溶液的标签说明进行贮存,严格控制在其标注的有效期内使用。对于新进的高纯度的农药标准物质,应对其特性进行检查,并避光、低温、密封贮存,使其降解达到最小化。

用于柑桔农残检测的标准溶液一般配制浓度为 0.5~1.0 mg/mL 标准储备液(每次配制称取标准物质质量不应少于 5 mg),保存在 0℃ 的冰箱中,有效期为 6 个月;稀释成浓度为 0.5~1.0 μg/mL 或适当浓度的标准工作液,保存在 0~5℃ 的冰箱中,有效期为 2~3 周<sup>[5]</sup>。新配制的标准溶液可与将要弃置的标准溶液测试进行比较(至少进行平行试验 6 次),如果新溶液测定均值与旧溶液均值差异大于 ±5%,则要更新配制溶液,并缩短标准溶液的保存期或改善保存条件;反之,可适当延长标准溶液的保存期。但在检测柑桔中氧乐果、乐果、甲胺磷及乙酰甲胺磷等农残项目时,样本(尤其是果肉样本)有明显的基质效应。因此,农药标准工作液配制宜采用阴性样本提取液(采用与样本上机液同样的处理方法)稀释母液,这样可基本消除样本的基质效应,从而避免这些农残检测结果的假阴性或假阳性。

#### 4 分析方法的选择与确认

柑桔农残检测方法众多,有国际标准、国家标准、行业标准和地方标准,还有实验室的内部非标准方法等。因此,需要针对所分析柑桔中农残的种类和参考国家(或行业)标准的限量要求<sup>[6]</sup>,选择合适的检测方法。当需要检测某一农残物时,首先要考虑所选择检测方法的最低检出限量值(limit of determination, LOD)是否能够达到该农药的 MRL。如果该检测方法的 LOD 大于 MRL,则不能将该方法作为检测方法使用,必须重新选择检测灵敏度更高的检测方法。

由于国内外要求柑桔中农残检测的项目越来越多,限量要求越来越严格,而新的检测项目经常没有现成的标准或者标准不适用。因此,需要实验室结合自身仪器设备条件和样品基质情况,在参考国内外资料的基础上,通过科研开发和创新,形成自己的非标准检测方法。这样的方法在应用于实际检测前,必须经过严格的方法确认,确认的内容至少包括方法检测限、线性范围、回收率、精密度和准确度等。

4.1 标准曲线 目前,有一些农残检测标准方法(如农业行业标准 NY/T 761—2008 等)采用单点外标法定量,但由于柑桔样品农残需果皮和果肉分别

检测,其农残含量差异较大,建议仍采用标准曲线法定量,这样可降低检测的系统误差,保证结果准确可靠。所采用的检测方法其标准曲线浓度范围尽可能覆盖一个数量级,并至少做 5 个浓度值(不包括空白)。对于筛选方法,线性回归方程的相关系数应不低于 0.98;对于方法确证试验,相关系数不低于 0.99。测试溶液中被测组分浓度应在标准曲线线性范围内。

4.2 方法灵敏度 农残检测方法的灵敏度常采用 LOD 和定量限(limit of quantitation, LOQ)来表示,其计算方法较多,国内外不一致。柑桔农残检测方法可参考国家标准 GB/T 5009—2003<sup>[7]</sup>和国外一些通用方法中有关规定计算得到其 LOD 和 LOQ,即 3 倍基线噪声相当浓度换算为进样量的浓度为 LOD,10 倍基线噪声相当浓度换算为进样量的浓度为 LOQ。方法 LOD 须满足最大残留限量要求,二者的关系可参考 SN/T 0001—1993 表 A1。一般选择 3 个添加水平,最大残留限量和测定低限为必选浓度,每个浓度至少 5 个平行样。对于已制定 MRL 的农药,LOD 加上样品在 MRL 的标准偏差的 3 倍,不应超过 MRL;对于禁用农药,LOD 应尽可能低。

4.3 回收率和精密度 对于柑桔上禁用的农药,回收率和精密度应在最低检出限、2 倍方法检出限和 10 倍方法检出限进行三水平试验;对于已制定 MRL 的农药,回收率和精密度应在最低检出限、MRL、另选一合适点进行三水平试验;对于未制定 MRL 的农药,回收率和精密度应在最低检出限、常见限量值、另选一合适点进行三水平试验。精密度试验至少重复测定 6 次。分别得到该方法的回收率和精密度变异系数,其范围可参考国家标准<sup>[5]</sup>中的规定(见表 1 和表 2)。

表 1 农药残留检测回收率范围<sup>[5]</sup>

被测组分含量/ mg · kg <sup>-1</sup>	回收率范围/ %
> 100	95~105
1~100	90~110
0.1~1	80~110
< 0.1	60~120

4.4 准确度 重复分析标准物质(实物标样)或水平测试样品,测定含量(经回收率校正后)平均值与真值的偏差参考值见表 3<sup>[5]</sup>。

经过以上一系列的试验验证后,如果试验数据均在相关规定的范围内,表明该方法符合柑桔农残检测的要求;反之,则不能满足柑桔农残检测的要求,需要确定新方法。

表2 农药残留检测允许最大变异系数<sup>[5]</sup>

被测组分 含量/ mg · kg <sup>-1</sup>	最大变异 系数/ %	被测组分 含量/ mg · kg <sup>-1</sup>	最大变异 系数/ %
0.000 1	43	10	7.5
0.001	30	100	5.3
0.01	21	1 000	3.8
0.1	15	10 000	2.7
1	11		

表3 农药残留检测测定值与真值偏差参考范围

真值含量/ mg · kg <sup>-1</sup>	偏差范围/ %	真值含量/ mg · kg <sup>-1</sup>	偏差范围/ %
< 0.001	- 50~ + 20	10~ 1 000	< 15
0.001~ 0.01	- 30~ + 10	1 000~ 10 000	< 10
0.010~ 10	- 20~ + 10	> 10 000	< 5

## 5 检测测定量

由于相关标准的规定,柑桔鲜果农残须果皮和果肉分别检测,其定量方法比较特殊,没有相关标准或文献可供参考。笔者结合多年工作实践,在柑桔农残检测定量时,一般采用标准曲线法分别计算果皮和果肉样本中的农残含量,再按果皮和果肉样本占全果的比例折算出柑桔鲜果的总平均农残含量。

## 6 检测过程质量控制

欧盟在食品中药物残留检测与质量控制领域处于世界领先水平,至今已制定食品农产品中农药MRL的标准达3万多项。相应地,为了确保其农药残留检测结果的准确度和精密度,并使检测工作符合成本—效益原则,欧盟也制定了详细严格的农药残留分析质量控制程序,且每年更新。如欧盟食品中农药残留分析质量控制程序(2007版,SANCO/2007/3131)<sup>[8]</sup>,包括实验室的认可,样品的采集、运送和处理,农药标准品的一致性、纯度和储存,标准溶液的制备、使用和储存,样品中被分析物的提取、浓缩和定容,分析过程中污染和干扰的控制,对分析方法和分析作业的要求,分析校准的方法和要求,以及结果的确证、计算、分析和报告等。因此,日常检测农残时可参照欧盟农药残留分析质量控制程序进行严格的质量控制。同时,每天的每一批实验都进行阴性样品加标回收跟踪整个实验过程,如果回收率不在要求的范围之内,本批数据视为无效。

由于每批次检测都进行质量控制样品的重复性检测,因此,可用质量控制图法随时监控检测的准确性<sup>[9]</sup>。下面对此作一简要阐述。

设同一浓度的质量控制样品(阳性样品)的分析数据服从正态分布。将已知浓度的质量控制样品(建议采用柑桔果皮和果肉阴性样本分别加标)按一定比例与待测样穿插在一起,编成密码样,交检测人

员分析,累积20个以上质量控制样品数据,并剔除有显著性差异的数据后,计算出这些数据的平均值(X)和标准偏差(S)。规定上控制限(UCL)为(X+3S)、下控制限(LCL)为(X-3S)、上警告限(UWL)为(X+2S)、下警告限(LWL)为(X-2S)<sup>[10]</sup>。以后在测试样品的同时测试质量控制样品,建议加标的农药标准液与标准工作液配制用的农药标准液为同一批次,且质量控制样品必须在保质期内。若质量控制样品的测试值在UWL至LWL范围之间,则表明检测过程处于控制状态;若质量控制样品的测试值在UWL至LWL范围之外,但仍在UCL至LCL范围之间,则提示检测质量开始变差,可能存在失控倾向,应进行过程检查,并采取相应的纠正措施;若质量控制样品的测试值在UCL至LCL范围之外,则表示检测过程失去控制,应找出原因后重新对已检柑桔农残样品进行检测。

总之,柑桔中农药残留检测的过程需要经过多个环节,必须将质量控制意识贯穿于检测全过程;同时,建立有效的实验室内部质量控制体系。通过质量控制体系发现问题和判定检测结果正确与否,对可能的和潜在的影响检测结果准确性的原因进行认真仔细的分析,经试验加以确认和纠偏。另外,尽可能多地参加国际、国内或行业组织的检测能力验证活动,不断提高柑桔农残检测水平,确保检测结果的真实客观、准确可靠,为送检单位或个人提供质量满意的检测服务。

## 参 考 文 献

- [1] 焦必宁,陈爱华.国内外柑桔农药最大残留限量标准分析[J].现代科学仪器,2007(1):82-85
- [2] 中国实验室国家认可委员会.GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力的通用要求[S].北京:中国标准出版社
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 8855—2008 新鲜水果和蔬菜的取样方法[S].北京:中国农业出版社
- [4] 中华人民共和国农业部.NY/T 789—2004 农药残留分析样本的采样方法[S].北京:中国农业出版社
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].北京:中国标准出版社
- [6] 中华人民共和国卫生部.GB 2763—2005 食品中农药残留最大限量[S].北京:中国标准出版社
- [7] 中华人民共和国卫生部.GB/T 5009—2003 食品卫生检验方法[S].北京:中国标准出版社
- [8] SANCO. 2007/3131 Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed[S]. [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resouces/qualcontrol\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resouces/qualcontrol_en.pdf)
- [9] 董道明.质量控制图的原理及其在环境监测分析中的应用[J].环境科学导刊,2007,26(5):81-83
- [10] 张林田,陈小雪,黄少玉,等.X控制图在农药残留检测内部质量控制中的应用[J].检验检疫科学,2008,18(3):78-80

收稿日期:2008-11-24;修回日期:2009-04-20

作者简介:赵其阳(1975-),男,实验师,主要从事柑桔质量安全检测技术研发。(责任编辑:吴涛)