

# 蔬菜农药残留检测方法变更的验证方法探析

高强 孙榕 薛耀武 张晓明 杨治彪

(陕西省榆林市农产品检测中心,陕西榆林 719000)

**摘要** 检测标准发生变更时,检验检测机构应做好新方法的验证工作。本文以水果和蔬菜中阿维菌素残留量测定标准变更为例,详述了如何开展方法验证,以期在化学分析方法发生变更时更好地开展验证工作提供参考。

**关键词** 农药残留;检测标准;方法变更;方法验证

**中图分类号** TS207.3;O652.1 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)12-0084-01

## Analysis on Validation Experiment of Alteration in Pesticide Residue Detection Method in Vegetables

GAO Qiang SUN Rong XUE Yao-wu ZHANG Xiao-ming YANG Zhi-biao

(Yulin Agricultural Product Testing Center of Shaanxi Province, Yulin Shaanxi 719000)

**Abstract** The inspection and testing organization should do a good job of verifying the new method when the test standard changed. In this paper, the change of avermectin residue in fruits and vegetables was taken as an example, the process of method validation was detailed, in order to provide reference for better verification of chemical analysis methods.

**Key words** pesticide residue; test standard; method change; method validation

蔬菜在生产周期内,由于易发生病虫害,农药使用的频次较高,农药残留问题一直受到消费者重点关注。做好监管,合理使用农药是农产品质量安全的重要保障。近年来,为了进一步提升食品安全水平,国家对食品安全国家标准和食品安全相关标准进行了专项清理整合工作。因此,有大量农药残留检测标准被作废或代替,还有许多全新标准发布实施。由于新版《检验检测机构资质认定管理办法》(163号令)的实施,资质认定证书有效期增加到6年,依据资质认定准则4.5.14的规定<sup>[1]</sup>,检验检测机构应跟踪方法的变化,并重新进行证实或确认,当检测标准发生变更代替时,要做好变更后检测方法的验证工作,质量监督局安排考核组专家现场进行能力确认。综上所述,有必要对检测方法变更验证试验进行探析,这对检验检测人员在应对方法变更时有很好的指导意义。本文在论述过程中以水果和蔬菜中阿维菌素残留量的测定GB 23200.19—2016代替SNT 2114—2008为实例。

### 1 标准变化内容

通过对新旧标准内容对比,可找出新标准对以下几个方面进行了修订,标准的本质内容未发生改变。

(1)此标准由出入境检验检疫行业标准变更为食品安全国家标准。

(2)应用范围。由其他水果和蔬菜可以参考本标准改变为其他食品可参照执行,增加了检测应用范围。

(3)增加了规范性引用文件内容。

(4)修订了试样制备与保存,与现行强制标准GB 2763附录A对接。

(5)试剂和材料。丙酮的试剂等级变更为色谱纯。

(6)仪器和设备。增加了对于分析天平的规格。

(7)结果计算与表述。增加了计算结果保留有效数字的位数。

(8)增加了对精密度的要求描述。

(9)将测定底限准确变更表述为检测定量限。

### 2 实验室是否满足新标准要求

#### 2.1 人员

仪器设备的操作人员未发生改变,所有实验室检测人员都通过考核,持证上岗,明确人员授权能力范围;人员年度能力确认,使检测人员能够持续满足检测工作要求。

#### 2.2 仪器设备

做好仪器设备的检定、期间核查工作,使仪器性能确保符合检测要求以及量值溯源;检测所用仪器及检测器未发生变化,均满足检测需求。

#### 2.3 试剂耗材

每年做好供应商评价工作、耗材验收工作,以及指定购买特定厂家的服务。

#### 2.4 体系文件

每年做好管理评审工作,根据体系文件的适应性以及资质认定准则和机构考核细则的变化,及时完成体系文件的再版、修订工作,使体系文件运行持续有效,检测工作受到严格控制。

#### 2.5 环境条件

做好实验室环境控制工作,对于可能对实验结果产生影响的实验室温湿度进行控制,并及时记录环境条件,液相色谱仪所在检测室符合仪器运行的规定。

### 3 方法验证参数

#### 3.1 线性范围

农药残留检测浓度范围通常覆盖关注浓度50%~150%,应至少包含方法定量限浓度点;元素检测应覆盖关注浓度0~150%,要充分考虑到试剂对响应值的影响<sup>[2]</sup>。浓度为0.20、0.40、0.80、1.00、2.00、4.00 μg/mL时,对应的峰面积分别为7.629 01、15.464 94、32.122 50、40.704 24、79.919 59、163.440 83,线性拟合方程为 $y=40.865 58x-0.569 963$ , $R=0.999 94$ 。其中0.20 μg/mL是定量限浓度值。

#### 3.2 检出限和定量限

通常只有当目标物的含量接近于0时确定检出限(LOD)或定量限(LOQ)。对于浓度接近痕量和超痕量检测时,检测

(下转第90页)

**作者简介** 高强(1982-),男,陕西榆林人,硕士,农艺师,从事农产品质量安全检测工作。

**收稿日期** 2019-03-12

基甲酸酯类等触杀性较强的颗粒剂与粉剂时,先将药剂均匀撒布于蚁丘表面及附近区域,然后立即洒水,隔2~3 d洒水1次,连续洒水3次以上。施用高效氯氟菊酯等粉剂时,要先破坏蚁巢,待工蚁大量涌出后迅速将药剂撒于工蚁身上。施药最好选择无风的天气进行。

### 3.4 二阶段处理法

二阶段处理法即先在红火蚁发生区域撒布毒饵剂,10~14 d后再处理单个蚁巢。大面积撒施毒饵剂对红火蚁的防效较高,而采用药液灌巢法、颗粒剂、粉剂灭巢法等处理单个蚁巢速效性较强,两者结合使用,可以提高防效。

(上接第84页)

报告为“未检出”时,或者接近超标限量时,实验室需要利用检出限和定量限进行风险评估或者法规决策。对于现代仪器分析方法来讲,检出限可分为仪器检出限和方法检出限2个部分,定量限也可分为仪器定量限和方法定量限。农药残留定量检测主要应用色谱法和质谱法,均可采用信噪比法评估检出限和定量限;较低浓度的分析物浓度的确定可根据检测标准的方法检出限或超标限量确定;典型可接受的信噪比是3:1为检出限,10:1为定量限<sup>[3-4]</sup>。由于农产品的基质较复杂,不同的基质可能需要分别评估检出限和定量限。

**3.2.1 仪器检出限和仪器定量限。仪器信噪比法评估:**根据阿维菌素标品浓度0.20 μg/mL检测谱图信噪比(s/n)约为10:1;阿维菌素标品浓度0.40 μg/mL检测谱图信噪比(s/n)约为20:1。按照信噪比3:1为检出限,10:1为定量限,可以推算出仪器检出限为0.003 3 mg/kg,仪器定量限为0.010 mg/kg。

**3.2.2 方法检出限和仪器定量限。仪器信噪比法评估:**按照下述加标实验方案,加标浓度0.20 mg/kg,检测谱图信噪比(s/n)约为20:1。按照信噪比(s/n)3:1为检出限,10:1为定量限,可以推算出方法检出限为0.003 3 mg/kg,方法定量限为0.010 mg/kg。

### 3.3 正确度和精密度

测量结果的正确度用于表述多次重复测定结果的平均值与参考值之间的接近程度,表示的是系统误差,系统误差可通过加标回收试验进行评估,方法回收率的偏差范围可参考相关规定进行评价(可参考GB/T 27404附录F.1)<sup>[5-6]</sup>。精密度通过测量结果重复性和再现性进行评估。重复性(repeatability)是指在正常和正确操作情况下,由同一操作人员,在同一实验室内,使用同一仪器,并在短期内对相同试样所做多个单次测试结果的分散性,用测试结果变异系数进行评价(可参考GB/T 27404附录F.3)。再现性(reproducibility)是指在正常和正确操作情况下,用相同的方法、同一试验材料,在不同的条件下获得的单个结果之间的一致程度<sup>[7-9]</sup>。不同的条件指不同操作者、不同实验室、不同或相同的时间,对不同试样所做多个单次测试结果,在95%置信概率水平独立测试结果的最大差值<sup>[10-12]</sup>。在实例中选择了用加标回收率评定正确度,加标回收检测结果的重复性评定精密度。

阿维菌素加标试验方案:样品为菠菜;称样量20 g;标液浓度4.0 μg/mL,加入100 μL(0.40 μg);加标量0.020 mg/kg;7组平行样。

## 4 参考文献

- [1] 李艳敏,孟幼青,王荣洲,等.浙江省红火蚁发生防控现状与未来对策思考[J].浙江农业科学,2018,59(12):2167-2170.
- [2] 曾玲,陆永跃,何晓芳,等.入侵中国大陆的红火蚁的鉴定及发生为害调查[J].昆虫知识,2005,42(2):144-148.
- [3] 李月红,钱明辉,季崇杰.不同饵料对红火蚁的引诱作用比较[J].浙江农业科学,2018,59(12):2192-2193.
- [4] 钱明辉,李月红,李艳敏,等.红火蚁生物学观察及冬季根除技术[J].浙江农业科学,2018,59(12):2222-2224.
- [5] 赵琳,黄俊,王荣洲,等.红火蚁疫情根除防控监管技术探讨[J].浙江农业科学,2018,59(12):2235-2237.
- [6] 韦加贵,黄奎,陈和新,等.富宁县红火蚁监测发生及防控技术[J].云南农业科技,2017(4):51-53.

7组平行样的检测结果见表1。平均值 $\bar{x}$ 为0.018 1;标准偏差S为0.001 09;变异系数(相对标准偏差)CV为6.0%。

表1 平行样检测结果及回收率

平行样	检测结果 $X/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	加标回收率/%
1	0.017 7	88.5
2	0.017 5	87.5
3	0.020 1	100.5
4	0.017 7	88.5
5	0.017 1	85.5
6	0.019 2	96.0
7	0.017 6	88.0

## 4 结论

以阿维菌素农药残留检测标准变更为实例,对比了标准变化内容,从“人、机、物、法、环”5个方面分析实验室是否满足新标准要求,设计了线性范围、检出限、定量限、正确度、精密度等方法验证参数的试验方案,通过对施工检验结果评价符合相关要求,可以证明实验室具备此标准方法检测能力,以期为大家开展化学分析方法发生变更时的验证工作提供参考。此外,试验方案设计时可从再现性、基质效应、测量不确定度评定等方面做继续探析。

## 5 参考文献

- [1] 冯秀梅,陈君.化学分析方法验证和确认的应用研究[J].中国无机分析化学,2018,8(5):61-66.
- [2] 许明哲,黄宝斌,杨青云,等.分析方法确认内容介绍[J].药物分析杂志,2015,35(1):183-189.
- [3] 郑征伟,苗水,毛秀红,等.食品分析水平测试计划农药残留能力验证中分析方法的选择及其结果评价[J].农药学报,2011,13(3):293-298.
- [4] 李淑敏,李静,应波.离子色谱法同时测定饮用水中三价铬与六价铬分析方法验证[J].中国卫生检验杂志,2011,21(10):2403-2405.
- [5] 侯雪,郑卫东,胡莉,等.浅析化学检测实验室的方法确认和方法验证[J].实验室研究与探索,2016,35(2):255-258.
- [6] 田强兵.分析化学中检出限和测定下限的探讨[J].化学分析计量,2007(3):72-73.
- [7] 高婷婷,杜鹏,徐泽琼,等.污水中常见违禁药物分析方法优化及验证[J].环境科学,2017,38(1):201-211.
- [8] 王思寰,吴越,王玉,等.药品分析方法验证要点的讨论[J].药物分析杂志,2018,38(9):1646-1651.
- [9] 鲁静,付凌燕,王旭.质量分析方法验证中检出限和定量限测定方法探讨[J].中国药品标准,2012,13(1):33-35.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.合格评定 化学分析方法确认和验证指南:GB/T 27417-2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [12] 逢瑜,于新兰,李海芳,等.农药残留测定结果不确定度评定方法指南介绍[J].中国新药杂志,2018,27(1):17-21.