

普通白菜(上海青)中农药残留检测技术盲样考核 结果与分析

李 南, 熊含鸿, 洪泽淳, 刘莹莹, 陈思敏, 简德威, 郑悦珊, 李星星, 孙明蔚,
梁旭霞*, 陈 科

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘 要: **目的** 通过“2018 年广东省食品承检机构农药残留检测技术盲样考核”项目, 检验本实验室的农药残留检测的能力, 提高实验室在农药检测技术方面的竞争力。**方法** 根据《2018 广东省食品承检机构农药残留检测技术盲样考核作业指导书》的说明进行前处理。将一份空白基质对照样和 3 份平行盲样分别提取, 按照 NY/T 761-2008、GB 23200.8-2016、GB/T 20769-2008 方法定量吸取样品提取液进行相应的净化处理, 随后根据相应的仪器进行定性定量检测分析。**结果** 本次盲样考核必考项目 42 种定性定量农药组分中, 35 种组分未检出, 检出并定量的组分 7 种。选考项目 6 种定性农药组分中, 5 种组分定性未检出, 1 种组分定性检出。本实验室在 96 h 内上报结果, 组织机构首次判定结果为合格。**结论** 本次盲样考核项目多, 方法复杂且时间紧迫, 参加本次考核提高了实验室检测农药残留的技术水平及实验室竞争力。

关键词: 农药残留; 盲样考核; 定量; 定性

Results and analysis of blind sample assessment for pesticide residues in ordinary cabbage (Shanghai Qing)

LI Nan, XIONG Han-Hong, HONG Ze-Chun, LIU Ying-Ying, CHEN Si-Min, JIAN De-Wei,
ZHENG Yue-Shan, LI Xing-Xing, SUN Ming-Wei, LIANG Xu-Xia*, CHEN Ke

(Guangdong Institute for Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To test the ability of the laboratory in pesticide residue detection, and to improve the competitiveness of the laboratory in pesticide detection technology, through the project of “blind sample assessment of pesticide residue detection technology of Guangdong food inspection agency in 2018”. **Methods** According to the instructions of “2018 Guangdong province food inspection institutions pesticide residue detection technology blind sample assessment work instruction”, pre-treatment was conducted. One blank matrix and three parallel blind samples were extracted, respectively. The sample extract was extracted quantitatively according to NY/T 761-2008, GB 23200.8-2016 and GB/T 20769-2008 methods for corresponding purification treatment, followed by qualitative and quantitative detection and analysis according to the corresponding instruments. **Results** In this blind sample

基金项目: 广东省食品药品监督管理局科技创新项目(2018TDB11)、广东省科技计划项目(2019B020208008)

Fund: Support by Science and Technology Innovation Project of Guangdong Food and Drug Administration (2018TDB11) and the Provincial Science and Technology Project of Guangdong (2019B020208008)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, No.1103 Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510410, China. E-mail: liangxuxia@126.com

exam, there were 42 qualitative and quantitative pesticides in the course of the test, and 35 of the ingredients were undetectable, and there were 7 ingredients to be tested and quantified. Of the 6 qualitative pesticide components, 5 were not detected qualitatively and 1 was detected qualitatively. The laboratory reported the results within 96 hours, and the organization judged the results as qualified for the first time. **Conclusion** This blind sample assessment has many items, complicated methods and short time. This assessment has improved the technical level of laboratory detection of pesticide residues and laboratory competitiveness.

KEY WORDS: pesticide residue; blind sample examination; quantitative; qualitative

1 引言

食用农产品中的蔬菜能够为人体提供必要的维生素、矿物质及膳食纤维等营养成分,是人们餐桌上必不可少的食品。然而,为了减少蔬菜的病虫情况,蔬菜在种植过程中被广泛地使用了农药,超剂量、超范围使用的问题日渐突出,蔬菜中农药残留问题也成为了当今人们关注度非常高的问题^[1]。

作为广东省食品的承检机构,对保障人们食品的安全肩负着重要的责任,同时也要求实验室具备相当的技术能力。盲样考核是中国计量认证和中国合格评定国家认可委员会认证评审的重要内容,也作为评价检验检测机构技术能力的重要手段之一,同时也是监管机构综合评价实验室检测能力的重要手段^[2-5]。

本次盲样考核由广东省食品药品监督管理局组织,广东省农业科学院农产品公共监测中心作为技术支持单位负责实施的“2018年广东省食品承检机构农药残留检测技术盲样考核”项目,目的是为了检验本实验室的农药残留检测能力,提高实验室在农药检测技术方面的竞争力^[6]。本次盲样考核考核项目多达80项次,本实验室参加48项次,农药成分包括有机磷类、有机氯类^[7,8]、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类等,根据《2018广东省食品承检机构农药残留检测技术盲样考核作业指导书》和日常蔬菜中农药残留检测经验及相关文献,结合国家检验标准 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》^[9]第1部分方法二、NY/T 761-2008第2部分方法二、GB 23200.8-2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》^[10]、GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[11]方法进行实验。本研究总结了本次盲样考核的实验过程及结果分析,以期对相关检验提供科学参考。

2 材料与方法

2.1 样品和农药标准品来源

样品编号为 Lab 164 的空白对照样(1份)和添加农药

组分样品(3份平行样),分别装在100 mL塑料离心管内,每管含样品重量均为50.00 g,不必再称样,由广东省农业科学院农产品公共监测中心提供。

本次考核80种备选农药组分,为避免各农药组分的相互干扰,标准溶液分成8组。由广东省农业科学院农产品公共监测中心提供,各农药组分浓度均为1.00 mg/L。第1、2组农药均采用丙酮为配制介质,第3、4、5组农药均采用正己烷为配制介质,第6、7、8组农药均采用甲醇为配制介质。

2.2 仪器与试剂

Aglient7890B 气相色谱仪(美国安捷伦公司); GC-2010Plus 气相色谱仪(日本岛津公司); GCMS-2010Ultra 气质联用仪(日本岛津公司); LC/MS/MS-8050 液质联用仪(日本岛津公司); IKARV10 旋转蒸发仪(德国 IKA 公司); IKAT25 均质器(德国 IKA 公司); AutoEVA-60 氮吹仪(美国 Reeko 公司)。

二氯甲烷、正己烷、丙酮(色谱纯,北京康科德公司); 甲醇、乙腈(色谱纯,德国默克公司); 甲酸(色谱纯,北京赛默飞公司); 无水硫酸钠、氢氧化钠、氯化钠(AR,广试公司)。

净化小柱: C₁₈ 柱(500 mg/6 mL,美国安捷伦公司); Envi-Carb 柱(500 mg/6 mL,德国 supelco 公司); NH₂ 柱(500 mg/6 mL,艾杰尔公司); 弗罗里砂柱(1000 mg/6 mL,美国 SQ 公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 试剂配制

丙酮-正己烷溶液(1:9, V:V): 量取10 mL 丙酮,加入到90 mL 正己烷中,混合均匀。

乙腈-甲苯溶液(3:1, V:V): 量取50 mL 甲苯,加入到150 mL 乙腈中,混合均匀。

乙腈-水溶液(3:2, V:V): 量取10 mL 一级水,加入到15 mL 乙腈中,混合均匀。

0.1%甲酸水: 移取1 mL 甲酸加入1 L 容量瓶,用一级水定容,超声20 min。

2.3.2 标准溶液的配制

NY/T 761-2008第1部分方法二: 将第1、2组标液,用丙酮稀释成浓度范围为10~200 μg/L 标准工作液。

NY/T 761-2008 第 2 部分方法二: 将第 3、4、5 组标液, 用正己烷稀释成浓度范围为 10~200 $\mu\text{g/L}$ 标准工作液。

GB 23200.8-2016: 将第 1、2、3、4、5 组标液, 用空白样品基质溶液稀释成浓度范围为 10~200 $\mu\text{g/L}$ 标准工作液。

GB/T 20769-2008: 将第 6、7、8 组标液, 用空白样品基质溶液稀释成浓度范围为 10~200 $\mu\text{g/L}$ 标准工作液。

2.3.3 样品前处理

提取: 50.0 g 样品中加入 100 mL 乙腈, 高速匀浆提取 2 min, 过滤至装有 12~15 g 氯化钠的具塞量筒中, 剧烈振荡 1 min, 静置分层 30 min 以上, 上层乙腈相体积约为 70~80 mL。(样品全部一次性提取, 不分样称取)。

净化: 对样品提取液采用 4 种方法进行净化处理。

(1) NY/T 761-2008 第 1 部分方法二: 有机磷类: 取 4 mL 提取液氮吹浓缩近干, 用丙酮复溶定容至 2 mL, 过膜。

(2) NY/T 761-2008 第 2 部分方法二: 有机氯类: 取 4 mL 提取液氮吹浓缩近干, 2 mL 正己烷复溶, 弗罗里矽柱用 5 mL 丙酮-正己烷溶液(1:9, $V:V$)活化后, 加入待净化液, 用 10 mL 丙酮-正己烷溶液(1:9, $V:V$)洗脱, 收集洗脱液, 氮吹浓缩近干, 用正己烷复溶定容至 2 mL。

(3) GB 23200.8-2016 方法: 取 20 mL 提取液, 移入 Envi-18 柱(经 10 mL 乙腈洗涤柱), 用 15 mL 乙腈洗脱, 用鸡心瓶收集洗脱液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 旋蒸浓缩约 1 mL, 将浓缩液加入 Envi-Carb 柱串连 Sep-Pak 氨丙基柱[加入 2 cm 无水硫酸钠, 并经 4 mL 乙腈-甲苯溶液(3:1, $V:V$)洗涤柱], 润洗鸡心瓶后, 用 25 mL 乙腈-甲苯溶液(3:1, $V:V$)洗脱, 收集洗脱液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 旋蒸浓缩后用正己烷进行溶剂交换, 加入 40 μL 内标混匀, 正己烷定容 1 mL。

(4) GB/T 20769-2008 方法: 取 20 mL 提取液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 旋蒸浓缩至约 1 mL, 移入 NH₂ 柱[加入 2 cm 无水硫酸钠, 并经 4 mL 乙腈-甲苯溶液(3:1, $V:V$)洗涤柱], 润洗鸡心瓶后, 用 25 mL 乙腈-甲苯溶液(3:1, $V:V$)洗脱, 收集洗脱液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 旋蒸浓缩近干后, 加入乙腈:水(3:2, $V:V$)混匀, 定容 1 mL 过膜。

2.3.4 仪器条件

(1) NY/T 761-2008 第 1 部分方法二: 仪器设备为 Agilent7890B 气相色谱仪气相色谱仪; 色谱柱信息: DB-17 膜厚 0.53 μm , 内径 1 mm, 长度 30 m; 进样方式为不分流进样, 进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$; 检测器类型为 FPD, 温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温箱升温程序为 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 再以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min; 载气: N_2 , 载气流量为 2 mL/min。

(2) NY/T 761-2008 第 2 部分方法二: 仪器设备为 GC-2010Plus 气相色谱仪; 色谱柱信息: HP-5 膜厚 0.25 μm , 内径 0.32 mm, 长度 30 m; 进样方式为不分流进样, 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测器类型为 ECD, 温度为 320 $^{\circ}\text{C}$; 柱温箱升温程序为 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 125 $^{\circ}\text{C}$, 再以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 7 min; 载气: N_2 , 载气流量为 1.69 mL/min。

(3) GB 23200.8-2016: 仪器设备为 GC-MS-2010Ultra 气质联用仪; 色谱柱信息: Rtx-1701 膜厚 0.25 μm , 内径 0.25 mm, 长度 30 m; 进样方式为不分流进样, 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 离子源为 EI 源, 温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温箱升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min; 载气: He, 载气流量为 1.2 mL/min; 吹扫流量为 3.0 mL/min。

(4) GB/T 20769-2008: 仪器设备为 LC/MS/MS-8050 液质联用仪; 色谱柱信息: C₁₈ 2.1 \times 100 mm, 1.7 μm ; 流动相: A: 0.1% 甲酸水, B: 乙腈, 流速 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序为在 0~9 min 内流动相 B 由 10% 升至 95%, 9~13 min 流动相 B 保持 95%, 13~13.01 min 流动相 B 由 95% 降至 10%, 13.01~15 min 流动相 B 保持 10%。

3 结果与分析

3.1 考核步骤的策划及实施

为确保实验结果的科学性、严谨性, 保证考核任务的顺利完成, 首先编写了《2018 广东省食品承检机构农药残留检测技术盲样考核实验方案》及填写《实验室间比对/能力验证/测量审核试验记录表》, 对人员、仪器、检测方法、实验结果校核、实验数据统计分析进行时间安排及任务分工。任务过程着重对 3 方面进行控制: 1、主要检验人员对相关标准熟练掌握并有 2 年以上检测经验, 能够灵活使用标准; 2、调整仪器状态, 保证仪器的灵敏度及准确度, 确保能够实现 2 台仪器进行比对质控, 或 2 类仪器进行比对定性; 3、根据《2018 广东省食品承检机构农药残留检测技术盲样考核作业指导书》对相关检测方法进行预实验, 根据自备样品的加标数据对检测方法的前处理进行调整, 确定考核样品的前处理方法能够确保数据的准确性。

3.2 考核结果

盲样考核 80 种农药组分, 其中本实验室参加考核 42 种定性定量农药组分, 6 种选考定性农药组分。考核项目 42 种定性定量农药组分中, 35 种组分未检出, 检出并定量的组分 7 种。考核项目 6 种定性农药组分中, 5 种组分定性未检出, 1 种组分定性检出。上报结果见表 1, 其中序号 1~42 定量项目, 序号 43~48 为定性项目, 图 1~3 为检出项目色谱图。

组织单位结果评价方式为: 根据各单位的盲样考核结果上报表, 统计回收率, 根据总体回收率情况分下列 2 类进行评价, 即: (1) 60% \leq 回收率 \leq 130%为合格; (2) 1 种或 1 种以上农药回收率(r)不符合要求、或存在农药定性错误(即漏检、多检)、或未在规定时间内上报结果、或未上报任何数据的, 均为不合格。本实验室在 96 h 内上报结果, 组织机构首次判定结果为合格。

表1 盲样考核上报结果
Table 1 Results of the blind sample report

序号	检测结果							参照检测方法
	检测项目	平均值/检测值	平行样 1	平行样 2	平行样 3	相对标准偏差/%	单位	
1	甲胺磷	0.0900	0.0900	0.0906	0.0895	0.6	mg/kg	NY/T 761-2008
2	甲拌磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
3	毒死蜱	0.0950	0.0965	0.0947	0.0939	1.4	mg/kg	NY/T 761-2008
4	三唑磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
5	乙酰甲胺磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
6	丙溴磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
7	马拉硫磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
8	敌敌畏	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
9	乐果	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
10	杀扑磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
11	二嗪磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
12	伏杀硫磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
13	六六六	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
14	甲氧菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
15	联苯菊酯	0.0754	0.0760	0.0753	0.0750	0.7	mg/kg	NY/T 761-2008
16	氯氰菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
17	氟氯氰菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
18	氰戊菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
19	溴氰菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
20	腐霉利	0.105	0.104	0.104	0.107	1.4	mg/kg	NY/T 761-2008
21	硫丹	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
22	三唑酮	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
23	氯氟氰菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
24	氟胺氰菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
25	氟氰戊菊酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
26	哒螨灵	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	NY/T 761-2008
27	克百威	0.100	0.102	0.0956	0.103	4.0	mg/kg	GB/T 20769
28	3-羟基克百威	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
29	涕灭威	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
30	涕灭威砒	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
31	涕灭威亚砒	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
32	灭多威	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
33	甲萘威	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
34	啶虫脒	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
35	多菌灵	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
36	辛硫磷	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
37	吡虫啉	0.110	0.108	0.112	0.109	1.9	mg/kg	GB/T 20769
38	苯醚甲环唑	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
39	噻虫嗪	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
40	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769
41	烯酰吗啉	0.109	0.117	0.0998	0.111	8.0	mg/kg	GB/T 20769

续表 1

序号	检测项目	检测结果					相对标准偏差/%	单位	参照检测方法
		平均值/检测值	平行样 1	平行样 2	平行样 3				
42	啉菌酯	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769	
43	霜霉威(定性)	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769	
44	氯吡脞(定性)	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769	
45	虫酰肼(定性)	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769	
46	醚菊酯(定性)	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB 23200.8	
47	氯菊酯 (异构体之和)(定性)	检出	检出	检出	检出	-	mg/kg	NY/T 761-2008	
48	吡啶醚菌酯(定性)	ND	ND	ND	ND	-	mg/kg	GB/T 20769	

注: ND 表示未检出。

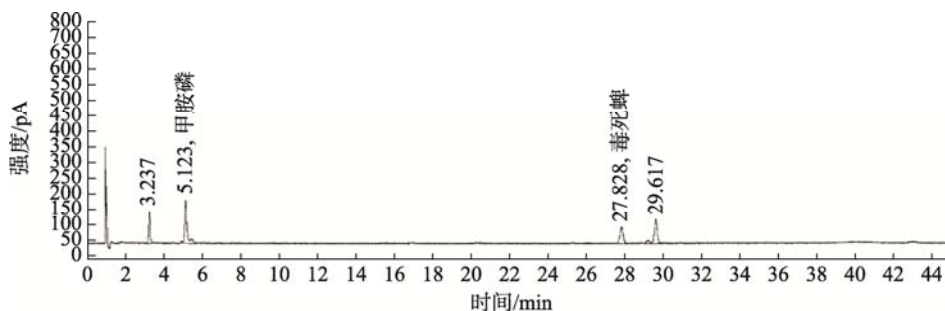


图 1 气相色谱法有机磷色谱图

Fig.1 Chromatogram of organophosphorus by gas chromatography

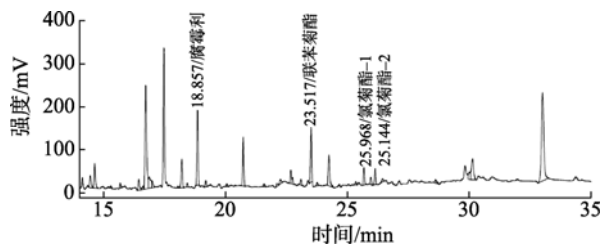


图 2 气相色谱法有机氯色谱图

Fig.2 Chromatogram of organochlorine by gas chromatography

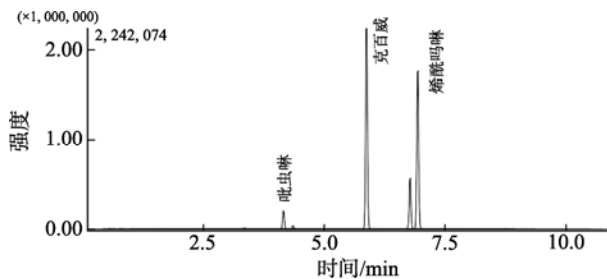


图 3 高效液相质谱法色谱图

Fig.3 Chromatogram of HPLC-MS/MS

3.3 存在问题及分析

广东省食品承检机构共 35 家参与本次盲样考核, 首次通过率为 60%(21/35), 补考通过率为 78.6%(11/14), 有 3 家承检机构补考不合格, 见图 4。由于本次考核项次多, 难

度较大, 各实验室问题项次 28 次, 其中问题项次在回收率超范围上出现 26 次, 2 项次出现漏检, 见表 2、图 5。

本次盲样考核中, 由于阳性农药成分检出量在 0.1 mg/kg 左右, 含量较低, 出现回收率偏低或偏高问题较多。在蔬菜基质中, 主要有 2 种可能: 1、前处理提取及净化过程出现操作不当, 提取不完全或洗脱不彻底造成回收率偏低; 2、蔬菜基质中存在对农药成分干扰的自由基, 当标准曲线与样液溶剂成分不一致时便可能出现定量不准确, 造成农药成分回收率偏高或偏低^[12-15]。而对于漏检问题容易在使用气相法或液相法只有保留时间做为定性手段时, 当前处理杂质净化不彻底, 或前处理操作不当, 便可能导致色谱峰保留时间漂移漏检、杂峰干扰不确定、或前处理试剂使用错误导致不出峰等情况。

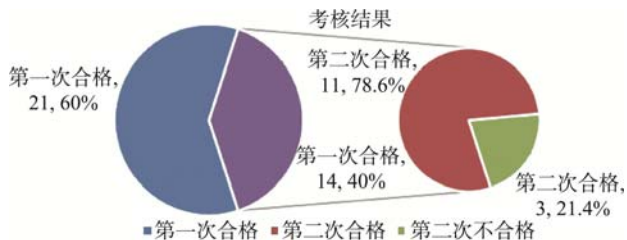


图 4 广东省 35 家食品承检机构考核结果

Fig.4 Appraisal result of 35 food-bearing test organizations in Guangdong province

本实验室在面对以上问题时主要采取了以下解决方法: 1、对于不熟悉的方法应该先做好足够的预实验, 同时采用人员比对、加标回收、及质控样品的质控方式, 对实验人员的前处理效果进行判断比较。2、基质效应在蔬菜的多组分农药残留检测中普遍存在所以在进行盲样实验前, 本研究在做标曲时会使用空白样品基质溶液作为溶剂, 降低基质效应带来定量不准的问题。3、在农药残留检测定性不准的问题上, 应该多结合不同仪器、方法进行验证, 本

次考核中, 考核的所有项目基本实现质谱法的定性检验, 或 2 种不同厂家设备的相对校核, 如: 气相方法项目通过气相质谱法进行验证, 气相质谱法再同时采用 HP-5、Rtx-1701 的色谱柱再进行比较验证, 液相方法项目通过液相质谱法进行验证, 液相质谱法再同时比较岛津公司与 Waters 公司 2 家仪器的结果, 确保每个项目够有不同厂家或不同类型的仪器、方法进行验证比较, 检出项目结果分析表见 3。

表 2 不合格问题情况
Table 2 Status of nonconformity issues

问题类别	问题项目	次数	占总问题率%
回收率 ≤ 60%	对硫磷、甲基异柳磷、三唑酮、乙炔菌核利、甲拌磷、丙溴磷、溴氰菊酯、联苯菊酯、哒螨灵、甲氧菊酯、氧乐果、克百威、噻虫嗪	17	60.7
回收率 ≥ 130%	敌敌畏、啶虫脒、氧乐果、烯酰吗啉、杀螟硫磷、氟虫腈、啶虫脒、溴氰菊酯、克百威	9	32.1
漏检	甲胺磷、吡虫啉	2	7.1
总计		28	100

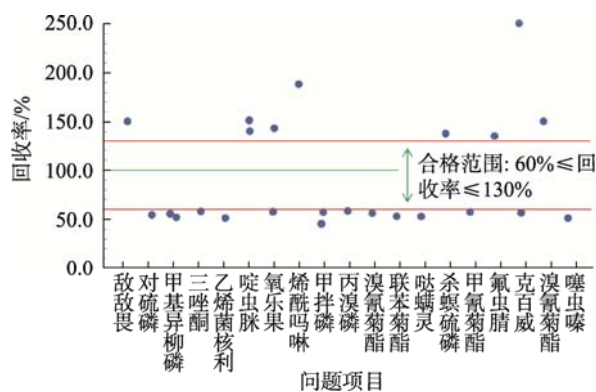


图 5 超回收率范围分布

Fig.5 Over the range of recovery yield

4 结论

盲样考核在实验室质量控制的手段中是难度相对偏高的方式, 要求实验室在人、机、料、法、环、测等过程中严格把控。一般盲样考核时间较短, 即使时间紧迫, 也需要做好周详的实验方案。在本次盲样考核中, 本实验室合理安排时间, 先对考核项目进行人员仪器的安排, 再根据自备实验样品进行预实验, 实验的过程严格把控, 使用仪器比对、人员比对、加标回收、质控样品作为质控方法, 通过质控方法的数据对实验前处理、仪器状态、人员状态、盲样定性定量的监控。同时, 通过本次考核总结了考核经验并对其他实验室的问题项进行分析, 提高了实验室检测农药残留的技术水平及实验室竞争力。

表 3 检出项目结果(n=3)
Table 3 The result of the checked out (n=3)

检出项目 LAB164 (报告值) /(mg/kg)	气相仪器①		气相仪器②		气质法		液质仪器①		液质仪器②		液相法		
	结果 /(mg/kg)	回收率 /%	结果 /(mg/kg)	回收率 /%	结果 /(mg/kg)	回收率 /%	结果 /(mg/kg)	回收率 /%	结果 /(mg/kg)	回收率 /%	结果 /(mg/kg)	回收率 /%	
甲胺磷	0.0900	0.0994	107	0.0960	93	/	/	/	/	0.0557	62	/	/
毒死蜱	0.0950	0.1078	117	0.1150	125	0.0911	100	/	/	/	/	/	/
联苯菊酯	0.0754	0.0837	119	0.111	130	0.0673	95	/	/	/	/	/	/
腐霉利	0.105	0.1256	119	0.102	107	0.1170	92	/	/	/	/	/	/
克百威	0.100	/	/	/	/	/	/	0.0920	108	0.0923	90	0.1137	117
吡虫啉	0.110	/	/	/	/	/	/	0.1155	110	0.1083	96	/	/
烯酰吗啉	0.109	/	/	/	/	/	/	0.0895	115	0.0903	82	/	/
氯菊酯 (定性)	检出	检出	/	检出	/	检出	/	/	/	/	/	/	/

注: “/”表示该项目未在该方法/仪器进行检验。

参考文献

- [1] 熊含鸿, 洪泽淳, 李南, 等. 2017 年广东省示范超市蔬菜中农药残留调查及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 2928-2934.
Xiong HH, Hong ZC, Li N, *et al.* Analysis and risk assessment of pesticide residues in vegetable at model market in Guangdong province in 2017 [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(12): 2928-2934.
- [2] 陈科, 陈晓敏, 胡文敏, 等. 米粉中 γ -六六六农药残留盲样考核的结果分析和整改措施[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 2914-2919.
Chen K, Chen XM, Hu WM, *et al.* Results analysis and the rectification of the blind sample assessment of γ -hexachlorocyclohexane in rice flour [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(12): 2914-2919.
- [3] 杨志群, 唐毅, 陈海燕, 等. 从氨氮的能力验证可疑结果看实验室管理[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2336-2339.
Yang ZQ, Tang Y, Chen HY, *et al.* Laboratory management from the proficiency testing suspicious results of ammonia nitrogen [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(6): 2336-2339.
- [4] 陆丽丽, 夏捷, 陶贤继, 等. 检测实验室盲样考核及其质量控制[J]. 环境科技, 2011, 24(2): 76-78.
Lu LL, Xia J, Tao XJ, *et al.* Detection of blind samples and quality control in testing lab [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 24(2): 76-78.
- [5] 周崇黎, 张雷. 常见能力验证不满意结果原因分析及对策[J]. 现代测量与实验室管理, 2013, (3): 38-39.
Zhou CC, Zhang L. Cause analysis and countermeasures of unsatisfactory results of common ability verification [J]. *Adv Meas Lab Manage*, 2013, (3): 38-39.
- [6] 周顺珍, 郭灿, 周国兰, 等. 实验室盲样考核过程中的质量控制[J]. 贵州茶叶, 2016, 44(2): 16-17.
Zhou SZ, Guo C, Zhou GL, *et al.* Quality control of unknown sample test in laboratory [J]. *Guizhou Tea*, 2016, 44(2): 16-17.
- [7] 乔菲, 金红宇, 项新华, 等. 人参中 17 种有机氯农药残留测定能力验证分析[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(6): 1024-1028.
Qiao F, Jin HY, Xiang XH, *et al.* Evaluation of results in proficiency testing for determination of 17 organochlorine pesticides in ginseng [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2018, 38(6): 1024-1028.
- [8] GB/T 5009.19-2008 食品中有机氯农药多组分残留量的测定[S].
GB/T 5009.19-2008 Determination of organochlorine pesticide multiresidues in foods [S].
- [9] 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[S].
NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [10] GB 23200.8-2016 食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.8-2016 National Food Safety Standards-Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [11] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables -LC-MS-MS method [S].
- [12] 张建忠, 时晓剑, 贾鑫. 高效液相色谱同时测定吡虫啉和多菌灵农药能力验证方法研究[J]. 河南农业, 2018, (32): 62-63.
Zhang JZ, Shi XJ, Jia X. Study on the verification method for simultaneous determination of imidacloprid and polymycolium residues by HPLC [J]. *Henan Agric*, 2018, (32): 62-63.
- [13] 张潜, 郭学炜. 果蔬汁中毒死蜱农药残留测定的质量控制[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(20): 2556-2558.
Zhang Q, Guo XW. The quality control of the remains determined by the death of the fruit and vegetable juices [J]. *Chin J Health Lab Tec*, 2018, 28(20): 2556-2558.
- [14] 缪晓丹, 范琨, 叶小君. 气相色谱法对添加盲样的大白菜进行分析检测[J]. 浙江农科学, 2018, 59(2): 322-323.
Miao XD, Fan J, Ye XJ. The gas chromatography is analyzing the addition of the blind cabbage [J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2018, 59(2): 322-323.
- [15] 张冷思, 徐春奎, 丁立彤, 等. 浅析农药残留检测能力验证注意事项[J]. 中国检验检测, 2018, 26(4): 71-72.
Zhang LS, Xu CK, Ding LT, *et al.* Pesticide residue detection ability verification notes [J]. *Chin Inspect Lab*, 2018, 26(4): 71-72.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



李南, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测与分析。
E-mail: 250640091@qq.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。
E-mail: liangxuxia@126.com