

食品中有机磷农残测定能力验证结果的再利用

周燕*, 薛磊冰, 奕水明

(嘉兴市食品药品检验检测院, 嘉兴 314050)

摘要: **目的** 评估嘉兴市食品检验机构实验室的能力水平, 实现能力验证结果的再利用。**方法** 实施“食品中有机磷农药残留量(敌敌畏)测定”能力验证, 通过稳健统计技术对测试结果进行判定, 对影响能力验证评价结果的因素进行分析。**结果** 有12个实验室检测结果为满意, 占92.3%。**结论** 本次能力验证研究客观评价了实验室有机磷农药残留量检测的能力, 提供了全面深入的技术分析, 帮助实验室查找原因, 采取措施, 提高检测能力。

关键词: 能力验证; 食品; 敌敌畏; 稳健统计; 结果再利用

Reusing of the proficiency testing results of organophosphorus pesticide residues in food

ZHOU Yan*, XUE Lei-Bing, YI Shui-Ming

(Jiaxing Food & Drug Inspection and Testing Institute, Jiaxing 314050, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the capacity of food laboratories in Jiaxing food inspection agency, in order to realize the reuse of the verification results. **Methods** The implementation of the *Measurement of organophosphorus pesticide (dimethyl-dichloro-vinyl-phosphate) residues in food* was verified, and the test results were judged by robust statistical techniques to analyze the factors affecting the results of the ability verification. **Results** The testing results of 12 laboratories were satisfactory, accounting for 92.3%. **Conclusion** This proficiency testing study objectively evaluates the capability of laboratory in organophosphorus pesticide residues, which provides comprehensive and in-depth technical analysis, and helps the laboratory to find out the reasons and take measures to improve the detection capability.

KEY WORDS: proficiency testing; food; dimethyl-dichloro-vinyl-phosphate; robust statistics; results reuse

1 引言

能力验证是通过实验室间比对, 按照预先制定的准则来判定实验室能力的活动。运用能力验证的评价结果, 有助于实验室提高检测能力和改进质量管理体系^[1-4]。有机磷农药残留量是食品的常规检测项目, 可以体现食品的可食性、安全性。敌敌畏毒性大、挥发性强, 是稳定性较差的有机磷农药,

敌敌畏的残留量测定对实验人员的操作规范性要求较高。

为了解目前嘉兴市食品检验检测机构农残测定能力的基本情况, 嘉兴市食品药品检验检测院承办了“食品中有机磷农药残留量(敌敌畏)的测定”能力验证工作。

本研究对每个参加样品发送分割水平检测样品^[5](用于能力验证的检测样品为两个被测量浓度值相近、但不相同的样品), 即可以客观地评价参加实验室的系统误差, 也可以

*通讯作者: 周燕, 副主任中药师, 主要研究方向为食品药品安全检测。Email: icezhouyan@163.com

*Corresponding author: Zhou Yan, Deputy Director Chinese Pharmacist, Jiaxing Food & Drug Inspection and Testing Institute, Jiaxing 314050, China. E-mail: icezhouyan@163.com

客观地评价参加实验室在被测量水平下数据分散情况,即实验室随机误差^[6]。

2 参加实验室和检测方法

参加本次食品中有机磷农药残留量(敌敌畏)能力验证的实验室共有 13 家,其中卫生系统 7 家、食药检系统 3 家、质检系统 1 家、第三方机构 2 家,为嘉兴市本级、所辖县(市、区)所有取得相应资质的检验机构。计划采用的检测方法为气相色谱法,参照标准为 GB/T 5009.20-2003^[7]、GB/T 5009.145-2003^[8]、NY/T 761-2008^[9]等。

3 样品制备和结果上报

验证样品为从中国检验检疫科学研究院测试评价中心(注册号:CNAS PT0026)购得的质控样。本计划组别I样品为果蔬汁中三唑磷、敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷质控样,敌敌畏的参考值为 0.0691 mg/kg,扩展不确定度 0.0134 mg/kg;组别II样品为果蔬汁中多效唑、哒螨灵、三唑磷、敌敌畏、甲胺磷质控样,敌敌畏的参考值 0.1104 mg/kg,扩展不确定度 0.0170 mg/kg。样品采用塑料瓶包装,约 100 mL/瓶。由嘉兴市食品药品检验检测院分装:用移液枪移取 25 mL 样品于西林瓶中,封口。每个实验室分发 2 组样品各 1 份。

本次能力验证共分发样品 26 份,实际收到有效结果报告单 13 份(每份结果报告单报 2 份样品的检测结果),结果反馈率达到 100%。

4 能力验证结果分析和能力评价方法

4.1 统计方法

此次能力验证的检测结果采用以中位数和标准化四分位距表征的稳健统计技术^[10],计算各实验室的测量结果的实验室间 Z 比分数(ZB)和实验室内 Z 比分数(ZW)^[11]。

$$ZB=[S-中位值(S)]/Norm\ IQR(S)$$

式中标准化和 S 与中位值(S)的偏离程度由 S 的稳健 Z 比分数 ZB 的大小代表,反映了实验室的测定结果的系统误差。

$$ZW=[D-中位值(D)]/Norm\ IQR(D)$$

式中标准化差 D 与中位值(D)的偏离程度和方向由 D 的稳健 Z 比分数 ZW 的符号和大小代表,此值反映了实验室的测定结果的随机误差。

实验室的 ZB 或 ZW 越小,说明对中位值偏离越小,实验能力越强;实验室的 ZB 或 ZW 越大,说明对中位值偏离越大,实验能力越差。实验室检测结果评定准则|ZB|、|ZW|≤2 为满意结果;2<|ZB|、|ZW|<3 为可疑结果;|ZB|、

|ZW|≥3 为不满意结果(离群值)^[11]。

4.2 能力验证结果

此次能力验证共有 26 个敌敌畏含量检测结果。I组检测结果中位值为 0.05848,标准化四分位距(interquartile range, IQR)0.00240,最大值 0.07086,最小值 0.05504,稳健变异系数(coefficient of variation, CV)0.041;II组检测结果中位值为 0.09878,标准化 IQR 0.00620,最大值 0.1150,最小值 0.08872,稳健 CV 0.063。按照中国合格评定国家认可委员会(China National Accreditation Service for Conformity Assessment, CNAS)有关能力验证计划实施保密性要求^[12],对每个实验室均以代码表示。对 13 家实验室的检测结果进行统计分析,结果满意的实验室有 12 家,结果可疑的实验室有 1 家。

5 结果出现可疑的原因分析

样品中农残含量较低,影响测定结果的因素很多^[13],主要从人员操作技能、设备、环境、测试方法等方面进行分析。

5.1 人员技能

检验人员的操作技能会直接影响检测结果的准确性。样品取样应选用电子分析天平,称样量准确至 4 位有效数字。每个样品应称量 2 份,进行平行实验。色谱图分析时,应检查仪器软件对目标色谱峰积分是否准确,若本底干扰大,应扣除本底干扰。本次实验,5 家实验室进行了精确称量,4 家实验室采用基质标曲。

5.2 仪器设备

选择气相色谱仪的品牌型号、性能和色谱柱的差异可能会导致能力验证的结果偏离。各实验室应做好仪器的检定和日常维护,保证仪器状态稳定。本次实验,10 家实验室使用 Agilent 气相色谱仪,3 家使用岛津气相色谱仪,其中可疑结果实验室使用的型号为 Agilent 7820A;11 家使用 Agilent 色谱柱,2 家使用国产色谱柱,其中可疑结果实验室使用的型号为 Agilent DB-17。

5.3 检验方法

5.3.1 测试方法的选用

选择的测试方法是否为实验室常用方法及检验人员对该方法的熟悉程度,也会影响检测结果。13 家实验室中,有 11 家采用了 NY/T 761-2008^[9]第 1 部分第二法,其中 10 家获满意结果,满意率为 90.9%;有 1 家采用了 NY/T 761-2008^[9]第 1 部分第一法,获满意结果;有 1 家采用了 GB/T

5009.20-2003 第一法, 获满意结果。

5.3.2 标准物质的使用

标准物质在能力验证中也是至关重要的因素, 其纯度应可以溯源到国际单位制 SI 测量单位或有证标准物质。一旦其纯度有偏差, 将直接影响结果的准确性。在实验前须核查标准物质的有效期和贮存环境是否均满足条件。

5.3.3 标准曲线的制备

要使用能满足要求精度的天平和移液器等器具, 用来配制标准溶液。配制的标准溶液必须标准, 满足要求的线性及标准曲线的范围。

5.3.4 测定环境温度

标准物质或储备液使用时应考虑温度的影响, 放置室温使用; 敌敌畏稳定性较差且易被色谱柱中的担体吸附, 可降低操作温度。

5.3.5 质控试验

在样品的检测过程中, 质控试验应同时进行, 比如: 加样回收率、曲线核查等措施, 保证样品可靠性、准确性的检测结果。1 家实验室采用标准加入法进行质控。

6 结 语

本次能力验证计划中, 大部分参加实验室的检测结果为满意, 表现出较高的食品有机磷农药残留量测试水平。少数参加实验室的检测结果偏离了稳健均值^[14]。但一次能力验证的结果只能证明实验室参加本次能力验证活动的情况, 只有持续参加同一项目的能力验证活动, 其总体结果才能反映实验室的能力状况^[15]。

能力验证结果在很大程度上依赖仪器设备性能和操作人员的实际经验。实验室应加强对检验人员的业务培训, 使检验人员熟悉方法标准、熟练掌握仪器操作, 完善对检测结果的评价。持续不断地参加各个组织的能力验证计划能保证实验水平的不断提高, 有益于实验室长期能力的监控及整体风险管理。

参考文献

- [1] 王建英. 实验室能力验证统计与评价方法[J]. 绿色环保建材, 2017, (12): 256.
Wang JY. Statistics and evaluation methods for laboratory capacity verification [J]. Green Build Mat, 2017, (12): 256.
- [2] Lu M, Shen Y, Sun MY, *et al.* Laboratory proficiency testing for moisture determination in pharmaceuticals [J]. Chin J Pharm Anal, 2014, 34(12): 2235-2239.
- [3] Wang MJ, He FY, Zheng XW, *et al.* Evaluation of the results obtained in the proficiency testing program-determination of andrographolide, dehydroandrographolide and their total amount in Xiaoyanlidan tablet [J]. Chin Pharm Affa, 2014, 28(9): 981-985.
- [4] 李军, 宋金明. 稳健统计和 Grubbs 检验法在实验室间能力验证结果分析中的应用-以海洋生物体中总汞测定结果为例[J]. 海洋科学, 2014, (2): 29-33.
Li J, Song JM. Application of robust statistical technique and grubbs test method in the analysis of the results of interlaboratory competency validation-a case study of the determination of total mercury in marine organisms [J]. Marine Sci, 2014, (2): 29-33.
- [5] 唐穗平. 分割水平检测样品实验室间比对能力验证中的两种稳健统计技术探讨[J]. 广东化工, 2016, 43(8): 49-51.
Tang SP. Discussion on tow robust statistical techniques for the capability validation of split level test samples [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(8): 49-51.
- [6] 万永强, 彭春兰, 邹德斌, 等. 采用稳健统计技术对纸张检测实验室测量误差分析及测量结果评价[J]. 分析检验, 2014, 33(12): 52-56.
Wan YQ, Peng CL, Zou DB, *et al.* Analysis of measurement errors and evaluation of measurement results in paper testing laboratory using solid statistics technology [J]. Anal Test, 2014, 33(12): 52-56.
- [7] GB/T 5009.20-2003 食品中有机磷农药残留量的测定[S].
GB/T 5009.20-2003 Determination of organophorus pesticide residues in foods [S].
- [8] GB/T 5009.145-2003 植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S].
GB/T 5009.145-2003 Determination of organophorus and carbamate pesticide multiresidues in vegetable foods [S].
- [9] NY/T 761-2008 中国农业行业标准 蔬菜和水果中有机磷、有机氯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
NY/T 761-2008 China agricultural industry standard-Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [10] ISO13528: 2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons [S].
- [11] CNAS-GL 02:2014 能力验证结果的统计处理和评价指南[S].
CNAS-GL 02:2014 Guldance on statistic treatment of proficiency testing results and performance evaluation [S].
- [12] CNAS-RL 02:2016 能力验证规则[S].
CNAS-RL 02:2016 Rules for proficiency testing [S].
- [13] 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. Analysis of reasons and countermeasures for unsatisfactory results of common competence verification [J]. Mod Mea Lab Mana, 2013, (3): 38-39.
- [14] 王承忠. 实验时间比对的能力验证及稳健统计技术[E]. 理化检验-物理分册, 2004, 40(11): 589-593.
Wang CZ. Competence verification and robust statistical techniques for time comparison of experiments [E]. Physical Test, 2004, 40(11):

589-593.

[15] 曹宏燕. 分析测试统计方法和质量控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.

Cao HY. Analysis and testing of statistical methods and quality control [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



周 燕, 副主任中药师, 主要研究方向为食品药品安全检测。

E-mail: icezhouyan@163.com