

## 蔬菜中毒死蜱·三唑磷残留检测质量控制图的绘制及应用

王蓓<sup>1</sup>, 魏培培<sup>2</sup>, 迟志娟<sup>1</sup>, 王姣<sup>1</sup>, 母昌立<sup>1</sup>

(1. 太仓市农产品质量监督检验测试中心, 江苏太仓 215400; 2. 江苏省丹阳市农业委员会, 江苏丹阳 212300)

**摘要** 为准确、可靠地检测蔬菜中毒死蜱、三唑磷残留, 采用 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检测方法》, 每 7 d 对同一质量浓度质控样品平行测定 2~3 次, 统计 20 组有效数据, 通过计算平均值、标准偏差得出上下控制限、警告限和辅助线, 绘制出由实验室人员检测技术水平、试剂、设备、分析方法和环境因素条件下的质量控制图。该质量控制图不仅可用于实际检测过程中对检测结果进行监控, 还可为实验室人员技术能力确认、实验室间比对和能力验证等分析质量控制行为提供判定依据。

**关键词** 质量控制图; 毒死蜱; 三唑磷; 残留检测

**中图分类号** S481+.8 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)10-0085-03

## Application of Quality Control Chart to Chlorpyrifos, Triazophos Residue Determining in Vegetables

WANG Bei<sup>1</sup>, WEI Pei-pe<sup>2</sup>, CHI Zhi-juan<sup>1</sup> et al (1. The Supervision, Inspection & Testing Center of Agricultural Quality & Security, Taicang, Jiangsu 215400; 2. Danyang Municipal Agricultural Commission, Danyang, Jiangsu 212300)

**Abstract** The effective and feasible method was discussed about ensuring the accurate detection result of chlorpyrifos, triazophos residue determining in vegetables. The current national standard pesticide multi residue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits (NY/T 761—2008) was used as a detection method. The same quality control sample was determined two or three times every week, and the effective data of the twenty groups were counted. By calculating the average value and standard deviation of the data, the control limit, alert limit and auxiliary line were obtained. With the limits, a quality control chart was outlined, by which the laboratory testing skills, reagents, equipment, analytical methods and environmental factors were taken into account. The chart was not only helpful in controlling the testing results, but also useful in the judgment for quality control activities, such as laboratory personnel technical ability confirmation, inter laboratory comparisons and capability validation.

**Key words** Quality control chart; Chlorpyrifos; Triazophos; Residue detection

毒死蜱和三唑磷均属有机磷类杀虫剂, 是蔬菜上防治豆角螟、菜青虫、小菜蛾、斜纹夜蛾等虫害的主要药品。但由于毒死蜱、三唑磷即使按照正确的方法和剂量使用, 仍存在农残超标的风险, 不仅会威胁人体健康, 还会影响农产品出口。国家农业部早在 2013 年发布 2032 号公告, 规定 2014 年 12 月 31 日起, 撤销含三唑磷和毒死蜱产品在蔬菜上的使用登记, 2016 年 12 月 31 日起, 全面禁止在蔬菜上使用<sup>[1-2]</sup>。自从开始实施新的食品安全法, 出现了许多案例是因违规使用高毒农药而被处罚的, 一方面表明违规使用农药已引起国家高度重视, 并开始严厉打击; 另一方面也给检测机构提出了更高的要求。

检测机构的实验室必须加强质量控制, 不断提高检测水平, 努力确保检验质量。质量控制的主要方法分为实验室内部控制和实验室外部控制。实验室内部控制包括: 添加回收、留样再测、人员间比对、仪器比对、基体标样等; 实验室外部控制包括: 参加能力验证、实验室间比对、测量审核等。以上方法主要针对特定的一批数据, 呈现出的检测数据质量较孤立, 检测误差变化情况不容易被发现, 因此需要制作质量控制图(以下简称“质控图”)来对同一批次和不同批次检测结果的变化情况进行分析, 通过之前的检测结果图, 来判断此次检测结果的准确性, 并对数据变化趋势有大致了解, 在引起较大偏离前, 及时纠正系统误差, 来更好地保证检测质量。CNAS-CL10《检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明》5.9c 条款: 适用时, 实验室应使用控

制图监控实验室能力。质量控制图和警戒限应基于统计原理。实验室也应观察和分析控制图显示的异常趋势, 必要时采取处理措施<sup>[3]</sup>。

绘制质量控制图, 首先要找到具有一定代表性的质控样品。质控样品需符合以下几个特点: 性质稳定, 待测物含量在特定时间内基本保持不变; 质控样品中的待测物含量与实际所需检测样品的含量接近; 质控样品与所需检测样品的基本组成成分相一致。由于农药残留检测的特殊性, 几乎无法获得稳定的质控样品, 因此在实验室检测过程中最常采用加标回收作为质量控制方法<sup>[4]</sup>。笔者运用 Excel 软件来绘制样品加标回收率的控制图, 以考察检测系统的准确性。

## 1 材料与方法

**1.1 材料** 主要仪器: 气相色谱仪, 安捷伦 7890A 配备 FPD 检测器, 带自动进样器; IKA T-25 高速匀浆机; Organomation N- EVAP 氮吹仪。主要试剂: 乙腈(色谱纯)、丙酮(色谱纯)和氯化钠(分析纯)。

**1.2 检测标准** 采用《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检测方法》(NY/T 761—2008 第一部分 方法二)进行检测。

**1.3 标准溶液的配制** 毒死蜱和三唑磷标准品购自农业部环境保护科研监测所, 质量浓度均为 100 μg/mL, 将安瓿瓶中的标准溶液完全转移至 10 mL 棕色容量瓶中, 用丙酮定容, 即得 10 μg/mL 的标准储备溶液。

**1.4 色谱条件** 色谱柱: DB-1701P(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 温度: 150 °C 保持 2 min, 以 8 °C/min 速度上升到 250 °C, 保持 12 min。进样体积 1 μL; 不分流进样; 检测器

250 ℃;进样口温度 220 ℃;氮气流速 60 mL/min;柱压 68.95 kPa;空气流速 100 mL/min;氢气流速 75 mL/min<sup>[5]</sup>。

**1.5 测定加标回收率** 按照实验室内部质量控制要求,1 批次或者每 20 个样品做 1 个加标回收试验,加标量均为 0.02 μg/mL。分别称取 25.00 g 样品,加入 10 μg/mL 的标准储备溶液 400 μL,盖上瓶盖后静置 30 min,和其他样品一起进行前处理并上机检测。

## 2 结果与分析

**2.1 数据收集和整理** 蔬菜中农药残留检测的加标回收率在理想状态下是 100%,但由于存在基质干扰等因素,试验中又不可避免会损失,所以回收率通常在一定范围内都是被允许的。在 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》中附录 F 给出的回收率范围是当样品中被测组分含量 < 0.1 mg/kg 时,允许的回收率为 60% ~ 120%<sup>[6]</sup>。太仓市农产品质量监督检验测试中心实验室数据中的回收率均符合国家标准(表 1)。

**2.2 绘制质量控制图** 在农残检测过程中,作为质控样品,加标样品需和同一批次样品一起进行检测。根据实际样品量的批次,在 2016 年 1—5 月,每 7 d 检测同一质控样品 2 ~ 3 次,每批次均采用双样平行测定,计算出平均值( $\bar{X}$ )。试验条件和质控样的检测方法均保持一致。按照测定日期的先后顺序,记录并统计 20 组有效数据,计算其平均值( $\bar{X}$ ) (中心线)和标准偏差( $S$ ),将计算结果( $\bar{X} \pm S$ )作为上下辅助线, ( $\bar{X} \pm 2S$ )作为上下警戒限, ( $\bar{X} \pm 3S$ )作为上下控制限。质控样

品统计计算结果详见表 2。根据表 2 的数据,以回收率为纵坐标,测定日期为横坐标,以中心线(CL)、上控制限(UCL)、下控制限(LCL)、上警戒限(UWL)、下警戒限(LWL)、上辅助线(UAL)、下辅助线(LAL)为影响参数,绘制质控样品检测结果的质量控制图<sup>[7]</sup>(图 1、2)。

表 1 毒死蜱、三唑磷的加标回收率

Table 1 The recovery rate of chlorpyrifos and triazophos

序号 Serial No.	测定日期 Determination date	毒死蜱回收率 The recovery rate of chlor- pyrifos // %	三唑磷回收率 The recovery rate of triazophos // %
1	01-05	102.0	88.9
2	01-12	91.3	80.5
3	01-19	105.4	102.0
4	01-26	88.2	87.3
5	02-02	93.9	85.3
6	02-09	101.8	96.2
7	02-16	89.2	93.9
8	02-23	94.7	87.5
9	03-01	92.0	88.6
10	03-09	90.4	79.6
11	03-15	86.6	87.8
12	03-22	100.7	95.7
13	03-29	100.3	100.2
14	04-05	89.5	84.2
15	04-12	81.1	78.5
16	04-19	80.8	73.5
17	04-26	95.0	85.4
18	05-04	108.6	102.6
19	05-01	97.9	91.3
20	05-17	90.2	80.6

表 2 回收率统计结果

Table 2 The statistical results of recovery rate

农药 Pesticide	平均值( $\bar{X}$ ) Average %	标准偏差 Standard deviation ( $S$ )	上控制限 Upper control limit ( $\bar{X} + 3S$ )	下控制限 Lower control limit ( $\bar{X} - 3S$ )	上警戒限 Upper alert limit ( $\bar{X} + 2S$ )	下警戒限 Lower alert limit ( $\bar{X} - 2S$ )	上辅助线 Upper auxiliary line ( $\bar{X} + S$ )	下辅助线 Lower auxiliary line ( $\bar{X} - S$ )
毒死蜱 Chlorpyrifos	93.98	7.54	116.60	71.36	109.06	78.90	101.52	86.44
三唑磷 Triazophos	88.33	8.39	113.49	63.17	105.10	71.56	96.72	79.94

由图 1、2 可知,毒死蜱、三唑磷回收率的受控范围分别为 71.36% ~ 116.60%、63.17% ~ 113.49%,检测数据落在辅

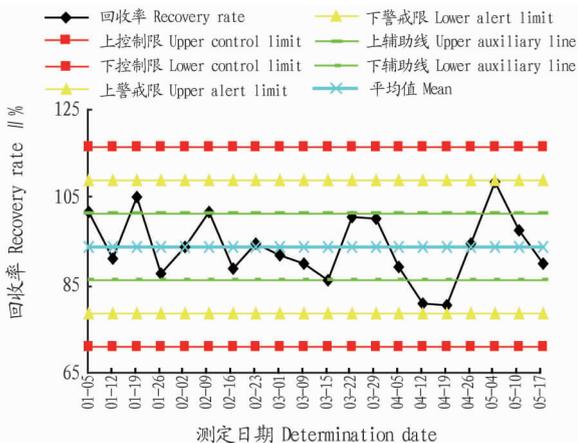


图 1 毒死蜱的回收率质量控制示意

Fig. 1 Quality control chart of recovery rate of chlorpyrifos

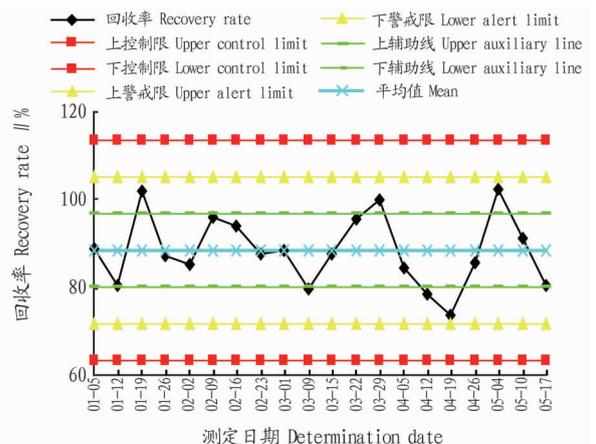


图 2 三唑磷的回收率质量控制示意

Fig. 2 Quality control chart of recovery rate of triazophos

助线(AL)范围内的约占总数的 65%,所有点均在警戒限(WL)范围内波动。图 1 中每个数据点均随机排列,无监控

中的连续 3 点有 2 点落在中心线同侧和警戒限外的异常现象,无连续 6 点递增、递减现象,无连续 9 点在中心线 (CL) 单侧<sup>[8]</sup>,故图 1、2 可作为毒死蜱、三唑磷检测的日常质量监控依据。

**2.3 应用质量控制图** 运用统计学原理绘制质量控制图有助于发现偏差的异常模式。如果控制样品的结果超出上下控制限,说明检测过程可能存在系统误差,应该立即停止检测工作,启动预防措施,及时找出原因<sup>[9]</sup>。通常在农残检测时,由于样品保存不当、检测条件失控、操作错误、仪器设备性能不稳定等原因,可能会导致异常值出现。可以通过留样再测、人员比对、仪器比对、方法比对或者实验室间比对来找出存在的问题,及时采取纠正措施加以改正。如图 1、2 可用于日常质量管理,图中所有数据均处于上下控制限 ( $\bar{X} \pm 3S$ ) 之间,说明该试验所测得的蔬菜样品中毒死蜱和三唑磷的残留量检测结果处于可控范围之内。

随着时间的积累,日常质控样品测定次数不断增加、实验室环境发生改变、仪器设备更新、试剂批次不同以及检测人员岗位调整时,要及时对质量控制图进行动态更新。按照质量控制技术要求,坚持每批次或者 20 个样品检测过程中插入质控样品进行同步测定,积累质控数据,在当前试验条件下,不断更新该检测项目的质量控制图,合理调整中心线和控制限水平,可为有效提高检测数据质量提供可靠依据<sup>[10]</sup>。

能够连续监控并分析评价质控数据的可靠性,是实验室人员技术能力确认的重要项目。通过绘制质量控制图对技术能力进行确认,并对质控数据进行连续性监控,有利于反映现有人员技术水平、仪器设备、试剂耗材、检测方法、环境条件、检测过程的真实运行状态,提高农残检测质控数据的精准性,强化其相关质控行为评价依据的可靠性<sup>[11-12]</sup>。

### 3 结论

通常实验室检测业务量较大时,往往都疲于完成任务,

(上接第 40 页)

籽棉、霜前籽棉产量第 3; HA419 籽棉、霜前籽棉最高,其皮棉、霜前皮棉产量居第 3。籽棉产量最低是 HA310,为 3 162 kg/hm<sup>2</sup>,其次为 HA420、HA416; 霜前籽棉产量最低,是 HA310,其次为 HA416、HA420,分别比对照减产 12.0%、8.4%、7.1%; 皮棉产量最低为 HA420,其次为 HA310、HA416,分别比对照减产 13.4%、12.5%、8.6%; 霜前皮棉产量最低是 HA310,其次 HA420、HA416。霜前花率最低为 H39 (90.8%),其次为 HA415、14HA31、HA416、HA310,其余霜前花率为 94.0%~96.1%。

### 3 结论与讨论

该研究表明,11 个参试品种均具有较强抗虫抗病性、较好整齐度和长势。品系 HA417、HA419、HA421 具有较高的推广价值;品系 HA416、HA310、HA420 可不再进入下一

为做质量控制而做,或者干脆不做质量控制;相较于检测过程的质量监控更关注检测结果的准确性,无法很好地运用质量控制数据,更别提发现检测结果的变化趋势。所以往往容易出现偏差或者可疑的检测结果,导致数据不准确。因此,灵活运用统计分析方法来绘制质量控制图,能很好地实现实验室质量控制体系中对检测过程进行监控的要求。依据控制图相关理论,建立实验室毒死蜱、三唑磷回收率的质量控制图,能持续监控农残检测过程中数据的变化趋势,保证检测质量,确保检测数据准确可靠,为执法部门执法和管理部门决策提供有力的技术支持。

### 参考文献

- [1] 农业部. 农业部公告 第 2032 号 [A]. 2013-12-09.
- [2] 习近平. 中华人民共和国食品安全法 (主席令第二十一号) [A]. 2015-04-24.
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明: CNAS-CL10:2012 [Z]. 2015-06-04.
- [4] 黄海英. 利用质量控制图对钒进行质量评价 [J]. 绿色科技, 2014 (2): 170-171.
- [5] 农业部环境质量监督检测测试中心 (天津), 农业部环境保护科研监测所. 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: NY/T 761-2008 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [6] 中国合格评定国家认可中心, 中华人民共和国浙江出入境检验检疫局. 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.
- [7] 周强, 陈念念, 刘小骥, 等. 质量控制图用于石墨炉原子吸收光谱法检测海水中铅元素 [J]. 化学分析计量, 2014, 23 (5): 30-32.
- [8] 张林田, 陈小雪, 黄少玉, 等.  $\bar{X}$  控制图在农兽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.
- [9] 陈忠敏, 马又娥. 蔬菜、水果中多效唑残留检测质量控制图的绘制及应用 [J]. 农药, 2014, 53 (5): 359-360.
- [10] 孙娟, 徐荣, 乔丹丹, 等. 用质量控制图监控饮用水高锰酸盐指数检测质量 [J]. 化学分析计量, 2014, 24 (9): 88-91.
- [11] 聂蕾, 陈水廷. 控制图在检测实验室设备期间核查中的应用 [J]. 化学分析计量, 2013, 22 (4): 83-86.
- [12] 梁智. 质量控制图的原理和方法及在仪器分析中的应用 [J]. 理化检验 (化学分册), 2005, 41 (5): 343-346.

年度试验;其余可以继续试验以验证该品系的特征特性。所有参试品种霜前花和僵瓣花均低于往年,8 月下旬出现较大风雨,造成部分品种倒伏,花期低温光照不足,使盖顶桃产量受到影响。8 月、9 月日照时数明显少于往年,在一定程度上影响了棉花吐絮,制约了棉花产量的提高。

### 参考文献

- [1] 车艳波, 汤一卒, 纪从亮. 我国棉花育苗技术进展与展望 [J]. 中国棉花, 2002, 29 (12): 2-4.
- [2] 叶尧良. 从棉花区试结果看品种变化趋势 [J]. 江西棉花, 2009, 31 (4): 42-43.
- [3] 马苏记. 2011 年太湖县棉花新品种品种比试验初报 [J]. 安徽农学通报, 2012, 18 (8): 47-49.
- [4] 李吉琴. 2011 年石河子垦区棉花新品种系比试验 [J]. 石河子科技, 2011 (6): 1-4.
- [5] 顾圣兴, 胡莲生, 李炳维, 等. 棉花抗虫棉品种比试验 [J]. 现代农业科技, 2009 (2): 137-138.
- [6] 吴征林, 胡六义. 棉花品种比试验中对红铃虫和铃病抗性的初选 [J]. 棉花科学, 1987 (Z1): 40-43.