

蔬菜中有机磷农药多残留分析： 方法检出限的对比研究

蔡潞莎，胡 奇，芮三亚
(南京市农产品质量监督检验站，江苏 南京 210036)

摘 要：对甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、毒死蜱等有机磷农药在蔬菜中的多残留分析的三种不同定义的方法检出限(即简单的信噪比法，EPA法和欧盟与IUPAC推荐的校正曲线法($Cc\alpha$))进行了比较研究：给出了不同定义的方法检出限的详细的估算步骤；提供了本方法中上述各种农药的不同定义的方法检出限的数据，并对这些数据进行了比较与讨论；提出了应当根据不同的目的，采用不同定义的方法的检出限对方法进行合理的验证和评价，以期经济实用并能与国际上的有关法规规定进行有现实意义的接轨比较。

结果表明：在加标水平为0.1和0.5mg/kg时，本文方法的各有关农药的平均回收率在70%~120%之间，相对标准偏差在13%以内。本文方法中甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、毒死蜱的二倍信噪比法的试剂空白和青菜基质的检出限分别为0.007、0.007、0.002、0.003、0.002和0.01、0.009、0.009、0.009、0.008mg/kg，美国EPA定义的检出限(青菜基质)分别为0.01、0.01、0.01、0.01、0.009mg/kg，欧盟和IUPAC推荐的校正曲线法的检出限($Cc\alpha$ ，青菜基质)分别为0.02、0.02、0.02、0.02、0.01mg/kg。

结果还表明：本文方法的 $Cc\alpha$ 能够满足最近欧盟EU 2003/118/EC对有关农残规定的严格要求。

关键词：有机磷农药；蔬菜农药多残留分析；检出限；乙酰甲胺磷；甲基对硫磷

Comparative Study on Different Defined Method Detection Limits for Multi-organophorous Pesticide Residues Analysis in Vegetables

CAI Lu-sha, HU Qi, RUI San-ya
(Nanjing Quality Surveillance and Testing Station for Agriculture Products, Nanjing 210036, China)

Abstract : A comparative study was made on three different defined method detection limits (MDL or LOD), i.e. simple signal to noise ratio, EPA, and EU/IUPAC($Cc\alpha$) methods, for the determination of multi-organophorous pesticides residues such as methamidaphos, acephate, dimethoate, methyl parathion and chlorpyrifos in vegetables. Detailed estimation procedures, group data for various defined "Method Detection Limit" and brief comments and discussion on each method are given. It is suggested that an appropriate defined method detection limit for method validation and evaluation should be chosen according to the objective of the determination so as to achieve the best economics and reasonable comparison with related international regulations.

The results from this study show that an average recovery of 70%~120% with relative standard deviation less than 13% is achieved for the spiking levels of 0.1mg/kg to 0.5mg/kg. For methamidaphos, acephate, dimethoate, methyl parathion and chlorpyrifos, the method detection limit (MDL) or limit of detection (LOD) for this method as defined by two times signal to noise ratio in reagent blank and in Chinese cabbage matrix is 0.007, 0.007, 0.002, 0.003, 0.002 and 0.01, 0.009, 0.009, 0.009, 0.008mg/kg, respectively, or by EPA(in Chinese cabbage matrix) is 0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.009mg/kg, and the $Cc\alpha$ as defined by EU and IUPAC(in Chinese cabbage matrix) is 0.02, 0.02, 0.02, 0.02, 0.01mg/kg, respectively.

The results also show that the $Cc\alpha$ for various pesticide residues in this work could satisfy the more severe demands set by EU 2003/118/EC.

中图分类号:S481.8

文献标识码:A

文章编号:1002-6630(2006)11-0449-06

收稿日期:2006-08-19

作者简介:蔡潞莎(1968-),女,农艺师,研究方向为蔬菜农药残留分析。

蔬菜中农药残留的问题关乎广大人民群众的健康,正越来越受到广泛的关注。由于科技的进步,各国都在不断地对各种农药对健康的潜在危险进行新的评估,不断地出台新的相关的质量技术标准,不断地用法规形式对农药的最高残留限量和分析测定方法的性能,例如最低检出限提出更高的要求,以便最安全有效地保障公众的健康。因此,评价方法的性能,以确认方法是否能满足新标准或法规的要求是每个农残分析实验室所面临的挑战,其中对方法检出限的评估便是一个有重要的现实意义的挑战。

欧盟2003/118/EC指令^[1]根据某些农药残留对健康潜在危害的最新评估报告,对乙酰甲胺磷、甲基对硫磷等农药在食品中的残留限做出了更加严格的规定。其中,对果菜类、叶菜类中乙酰甲胺磷、甲基对硫磷的最高残留限(此处对应于最低检出限)均规定为0.02mg/kg,比先前有了大幅提高,更比我国无公害蔬菜关于乙酰甲胺磷最高残留限规定的0.2mg/kg^[2]有数量级的提高。该规定已于2004年12月1日生效,因此对现行国标和有关行业标准规定的分析方法的检出限按国际有关规定进行验证和评估,提供有关的数据,对方法是否能与国际标准接轨,是否能满足国际上最新的严格规定,是一件十分有意义的工作。据我们所知,目前尚未见此类评估数据的报道。

我国现有的4个涉及食品中(谷类、蔬菜、水果、植物油等)有机磷农药残留检测的国标方法^[3~6]对方法的检出限均没有给出明确定义的估算的方法与步骤,表达也是各种各样。如:GB14876-94^[3]中乙酰甲胺磷的检出限为 1.79×10^{-11} g;而GB/T 17311-1998^[5]中为2 μ g/kg,又如GB/T 5009.20-1996^[4]中甲基对硫磷的最低检出浓度为0.004mg/kg(浓缩5~10倍进样),而GB/T 17311-1998^[5]中为2 μ g/kg(浓缩5~10倍进样)。这些模糊的定义与表述不仅给与国际上的有关法规规定的比较带来困难,也使实际操作人员难以对方法的检出限进行合理的验证和评价(因为缺乏明确定义的估算的方法与步骤)。我国2004-03-01实施的农业行业标准NY/T761-2004^[7]得到乙酰甲胺磷、甲基对硫磷用DB-1柱的最低检出限分别为0.315和0.050mg/kg,用DB-17柱的最低检出限分别为0.20,0.025mg/kg,已不能满足欧盟2003/118/EC指令规定的要求。张兵等^[8]开发的GC-MS方法中乙酰甲胺磷、甲基对硫磷最低检出限分别为0.068和0.05mg/kg,同样也不能满足欧盟2003/118/EC的要求。因此对这些方法的检出限需要重新进行优化和评估。

本工作以NY/T761-2004方法的优化为例,通过三种不同定义的方法^[9~11]对改进了的方法的检出限进行估算,提供了本文中上述各种农药的不同定义的方法检出限的数据,并对三者的异同进行了讨论和评述,以期

引起标准起草工作者、农残检测同行们对这个问题的进一步的关注与讨论。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

涡旋混合器(XW-80A型) 上海医科大学仪器厂; 研磨机(IKA, A11 basic) 德国GmbH & Co. KG; 电子天平(BP211D及MP1100B) 德国赛多利斯; 固相萃取装置(12管) 美国Supelco; 氮吹仪(N-EVAP12) 美国Organomation; 气相色谱仪(Agilent 6890N)带氮磷(NPD)检测器。

1.2 试剂和材料

乙腈(农残级), 丙酮(农残级), 甲醇(农残级), 氯化钠(分析纯), 无水硫酸镁(分析纯,在600℃烘4h,冷至120℃后置干燥器中备用), 分析柱:Equity-5MS30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m或等同柱。

1.3 农药标准液和校正曲线的制备

准确配制甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、毒死蜱的标准溶液,用丙酮为溶剂,配成浓度为100mg/L的标准储备液,储于冰箱中,使用时用丙酮稀释配制成混合工作标准溶液,混合工作标准液中各农药的浓度见表1。

表1 混合标准液中各农药的浓度
Table 1 Individual pesticide concentration in mixed standard working solution

溶液号	农药浓度/(μ g/ml)				
	甲胺磷	乙酰甲胺磷	乐果	甲基对硫磷	毒死蜱
1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
6	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

按ISO 11843^[11]的要求,作出标准曲线。

1.4 样品处理、萃取与净化

根据国标GB/T 8855^[6],并参照美国FDA法规^[9]180.1条规定,进行采样和样品处理,不洗涤。本工作采用青菜和南瓜为代表性样本。

1.4.1 样品萃取:将样品切碎成小块,但不要成液态,充分拌匀成具有代表性的试样,装入聚乙烯塑料瓶中备用。称取加工好的样品25.0g于100ml玻璃工作杯中,除加入6g NaCl及4g无水硫酸镁外,余按NY/T761-2004处理。此时若有乳化现象,则用冷冻法或加压过滤法破乳后再分离。

1.4.3 样品净化:按NY/T761-2004处理,但最后用丙酮准确定容至2.5 ml(为原来定容体积的一半)待气相色谱分析。

1.5 GC 分析

仪器配置：色谱柱，优化(选用超低流失的MS柱Eguity-5MS 30m × 0.25mm × 0.25μm或等同)、NPD检测器、自动进样器、化学工作站(Agilent 6890N)。

进样方式：不分流。

进样量：1 μl。

进样口衬管：进行了优化，选用单锥、去活、无玻璃棉、不分流衬管。

操作条件：进样口温度：230℃；载气：氢气，线速度40cm/s(1.5ml/min)；柱温：程序升温，初始温度100℃，保持2min，以30℃/min速度升至200℃保持0min，再以10℃/min升至250℃保持3min，后运行270℃ 2min。

检测器条件：温度：300℃，空气流速：60ml/min 氢气：2ml/min，补充气(N₂)10ml/min，调节补偿40pA。

1.6 添加回收率和精密度测定

添加回收率和精密度测定按两个添加浓度水平进行。低水平为预期检出限的5倍(0.1mg/kg)，高水平为0.5mg/kg。取空白菜样，按1.4方法处理，称样时加入农药混标，加标水平为0.1和0.5mg/kg。每个加标水平做三份平行样，加标后按1.4节规定的萃取、净化、定容步骤处理，按1.5节方法进行分析。另外，每个加标水平组做一份空白对照样。

1.5与1.6节的结果按多点校正曲线进行定量。

1.7 方法检测限的评估

1.7.1 文献[9]的2倍信噪比法

分别取0.1mg/kg的加标样与0.05mg/L的混合标样，按上述方法处理和分析。按2.2.1的公式计算信噪比和估算最低检出限。

1.7.2 EPA方法^[10]

制备7份0.1mg/kg的加标样，按1.4~1.6的步骤进行处理和分析，计算7份样品分析结果的标准偏差。按EPA方法的估算公式(见2.2.2)计算方法的最低检出限。

1.7.3 欧盟和IUPAC方法^{[11,12][14]}

按0.05、0.1、0.2、0.5、1.0五个水平在空白样中作混合样的加标；按方法进行样品处理、定容，作出校正曲线，按校正曲线的截距对应的浓度值加上实验室内重现性标准差的2.33倍评估判断限(Decision Limit, CCα, α=1%)(见2.2.3节)。

2 结果与分析

2.1 方法的检出限

方法的检出限已经成为开发和设计残留分析方法、规定方法性能要求的有机组成部分。“检出限”表示的是一个分析方法测定目标分析物在样品基质中最低水平的能力，它的准确定义与估算直接关乎公众健康和法规

监控，有着重要的社会效益和经济意义。如果定义、计算和表达方法模糊混乱，将不利于具体实验工作者对方法的评价，更不利于与国际有关法规与标准的接轨。

本工作试图通过以下讨论着重强调检出限是一个统计概念，它不能离开具体的方法(包括样品处理、净化、基质、测定条件等)、明确的定义和数据的统计处理。在报告检出限时，必须指明其定义、数据处理方法和过程。

2.1.1 二倍信噪比的方法^[9]

按文献[9]中关于气相色谱法估算检测限的规定，最小检出量是指检测器恰能产生与噪音信号相区别的响应信号时所需注入色谱柱的物质的最小量。通常认为恰能辨别响应信号最小应为噪声信号的两倍(对GC方法而言)。

按文献[9]的规定为：

$$S=2N$$

$$\text{最小检出量} = \frac{\text{注入标准物质的量} \times \text{最小响应值}(S=2N)}{\text{标准物质的响应值}}$$

考虑到仪器和技术的进步以及与国际通行表达方法的接轨，本工作将文献[9]最低检出限的估算方法作了改写，具体算法如下：

设： $S_{MDL}=2N$ 为检出限时对应进样的测试目标化合物的响应值(式中： N 为噪声)，该 S_{MDL} 对应的浓度即为最低检出限的浓度，如用于估算最低检出限的进样浓度(一般为校正曲线的最低校正点的浓度)为 C_{STD} ，而 C_{STD} 对应的响应值为 S_{STD} ，则有：

$$\frac{C_{MDL}}{S_{MDL}} = \frac{C_{STD}}{S_{STD}}$$

$$C_{MDL} = \frac{2N \times C_{STD}}{S_{STD}} = \frac{2 \times C_{STD}}{\left(\frac{S_{STD}}{N}\right)}$$

式中 $\left(\frac{S_{STD}}{N}\right)$ 项即为信噪比，可由相关的化学工作站软件(如Agilent 6890N的ChemStation)算出，也可手工计算。计算信噪比时应先取足够的、有代表性的噪声范围和噪声水平。这样算出的检出限的单位就为浓度单位了(mg/kg或mg/L等)。本工作以空白试剂、南瓜、青菜等三代表性基质，按二倍信噪比估算的最低检出限列于表2中。

2.1.2 美国EPA方法^[10]

a. 定义：能够测量和以99%置信度报告的某物质被检出的最低浓度。即此时报告的假阳性率≤1%。

b. 基本假定

假定在加标的低浓度范围内(通常为1~5倍预期的最低检出限)多次测定的标准偏差为常数，测定的数据呈正态分布。

表2 二倍信噪比法估算的方法的检出限
Table 2 Method's "limit of detection" estimated from 2 times signal to noise ratio

农药	检测限(mg/kg)		
	试剂空白	南瓜基质	青菜基质
甲胺磷	0.007	0.01	0.01
乙酰甲胺磷	0.007	0.007	0.009
乐果	0.002	0.005	0.009
甲基对硫磷	0.003	0.004	0.009
毒死蜱	0.002	0.003	0.008

这里需要注意的是：

(a)美国 EPA 规定的加标水平一般为预期最低检出限(MDL)的1~5倍。本工作采用5倍的预期MDL(即0.1 mg/kg)的加标水平,做8份平行样；

(b)假定在此低浓度水平下多次测量的结果呈正态分布；

(c)但实际上是有限次数的测定($n < 20$),其结果应呈扁平的钟形分布即 t 分布；

(d)假定在一定的低浓度水平范围内,其测量的标准偏差为常数；

(e)实际的低浓度加标测量可以认为是模拟了检出限时几乎为零的含量的测量结果分布情况。

EPA 方法的估算公式为：

$$MDL = SD \times t_{((n-1), (1-\alpha=0.99))}$$

式中： n 为样品的平行测定次数；

SD 为 n 次测定结果的标准偏差；

t 为自由度为 $n-1$, 置信度为 $1-\alpha=99\%$ 时的 t -分布(有限次数测量的统计分布,又称student distribution)的单边临界值(单边 t 值),可查有关的单边 t -分布表获得,当 $n=7$, $\alpha=0.01$, 值为 3.14；

α 为显著性水平。

根据以上假定和方法,测得的本方法有关有机磷农药的检出限列于表3中。

表3 一些有机磷化合物的EPA检出限
Table 3 The MDLs for some organophorous pesticides by EPA method

农药名	甲胺磷	乙酰甲胺磷	乐果	甲基对硫磷	毒死蜱
检出限(mg/kg)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.009

2.1.3 校正曲线法^[11~14]

EPA 法从理论上讲是存在缺陷的,即假定在不同浓度下加标测量的标准偏差为常数(尽管在实用上常常可能有这种情况存在)理论上是不严密的,为了避免这一假定 IUPAC 和欧盟推荐使用校正曲线法来估算检出限。

因为接近 0 含量的目标分析物的响应很小,测量十分困难, IUPAC^[11,12]认为可用校正曲线的截距来估算检测限或判断限(Decision Limit),理由是：实际上在低深

度范围内残留物质有足够好的线性关系,而且截距 > 0 ,对 NPD 检测器而言更是如此。该法的几个主要要点是：

a. 用线性拟合得到校正曲线方程：

$$y = ax + b \quad (a)$$

注意这里的方程至少要有 5 个点,每个点至少要作 5 次测量。根据多次测量结果可以算出,95% 置信度的响应值：

$$y_{x=0, 0.95} = -b + t_{0.95} \cdot S_b \quad (b)$$

式中 $y_{x=0, 0.95}$ 为 95% 置信度时的截距值, b 为校正曲线方程中的截距, $t_{0.95}$ 为 t -分布在自由度(r)等于 $n-2$ 时的单尾(one sided) t 值(可查表获得, $t_{n-2, 0.95}=2.353$),为校正曲线截距的标准偏差(即 n 次测量的截距的标准差)。

b. 据此算出新对应的目标分析物的最低检出限(以浓度单位表示)：

$$MDL = (y_{x=0, 0.95} - b) / a = t_{0.95} S_b / a \quad (c)$$

式中 a 为校正曲线的平均斜率, $t_{0.95}$ 定义与(b)式同。

对禁用物质,根据欧盟规定^[13],其 a 值选用 0.01,以保证假阳性的检出几率在 1% 以内。此时的方法检出限(此处为 Decision Limit, $CC \alpha$)采用自由度 $\approx \infty$ 时的 $t_{n, \infty}$ 的单尾值估算(此时的 $t_{n, \infty}=2.326$)

$CC \alpha$ = 校正曲线截距相应的浓度 + 实验室内重现限标准差的 2.33 倍

此时的 $CC \alpha$ 用来判断该物质是否被检出(是否违规)。

对非禁用物质,如果其残留限已建立,根据欧盟规定^[12],其 α 值选用 0.05。此时的 $CC \alpha$ 采用自由度 $\approx \infty$ 时的 $t_{n, \infty}$ 的单尾值估算(此时的 $t_{n, \infty}=1.645$)

$CC \alpha$ = 最高残留容许限 + 实验室内重现限标准差的 1.64 倍

此时的 $CC \alpha$ 用来判断该物质是否超出了残留限(是否违规)。本文讨论的是检出限的问题,故 $CC \alpha$ 用禁用物质的公式计算。

该方法的计算较为繁杂,但现在已有相应的估算软件可供使用,实验工作者只要弄清基本概念,按规定设计好实验,将得到的结果输入软件即可获得估算的 MDL 值。该估算软件的名称是 MDL Estimator,可免费从有关网站下载^[15]。

本文根据欧盟规定^[13]对有关有机磷化合物估算的检出限(均按禁用物质估算)列于表4中。

表4 一些有机磷化合物校正曲线法的检出限
Table 4 The MDLs for some organophorous pesticides by calibration curve method

农药名	甲胺磷	乙酰甲胺磷	乐果	甲基对硫磷	毒死蜱
检出限(mg/kg)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01

根据根据欧盟规定^[13]对方法的检出性能的评估,除

了考虑 $CC\alpha$ (指检出限)(解决假阳性率的问题)外,还应考虑 $CC\beta$ (检测能力)(解决假阴性率的问题)。在 $CC\alpha$ 浓度时,检出的假阳性率为 α ,但假阴性率仍有 50%,作为一个分析方法的能力,这是不可接受的必须将假阴性率也加以界定(例如控制在 5%),这是欧盟要求同时报告 $CC\beta$ 的理由。但 $CC\beta$ 不属本文讨论内容,故略去。

表 5 不同方法估算的检测限的对比

Table 5 Method detection limit by different estimation methods

农药名称	2倍信噪比法(mg/kg)		EPA 方法	校正曲线法
	空白试剂	青菜基质	(mg/kg)	(mg/kg)
甲胺磷	0.007	0.01	0.01	0.02
乙酰甲胺磷	0.007	0.01	0.01	0.02
乐果	0.002	0.009	0.01	0.02
甲基对硫磷	0.003	0.009	0.01	0.02
毒死蜱	0.002	0.008	0.009	0.01

表 5 对比了本工作新讨论的三种不同检测限估算方法估算出的检出限。

表 5 的数据是根据 1.4、1.5 优化了的方法得到的。本工作对方法主要作了以下的优化:进样衬管以去活的、无玻璃毛的、单锥形的不分流衬管代替原来的去活的带玻璃毛的不分流衬管,以消除样品分解和提高响应值;样品处理中加了无水硫酸镁一步,以更有效地除去一些水,增加甲胺磷和乙酰甲胺磷的提取效率;将样品的定容体积减少为原来的一半,以增加进样浓度,提高响应值;使用了农残分析专用的惰性和低流失的 Equity-5ms 或等同柱,以降低噪声水平和降低样品在柱内分解的可能性;使用了较高的钨珠电压,以提高响应值。

从表 5 数据可知,根据不同的最低检出限估算方法得到的最低检出限有较大的差异。在 2 倍信噪比法中,如用校正曲线的最低点浓度(即试剂空白,许多实验室常常这样做)来估算检出限,可以得到特别低的检出限结果,其水平远优于用基质加标和 EPA(基质加标)、校正曲线法(基质加标)所估算的检出限。应当注意到这种一般实验室常用的估算方法并不能真正反映方法的实际检出限,因为它忽略了目标化合物在提取、净化、浓缩过程中的变数,反映的只是一种极端的理想的状况。本文作者认为不宜用这种方法估算方法的检出限,这种检出限不但没有任何实用意义,而且极易产生误导作用。2 倍信噪比方法应当用基质加标方法进行,该法简单易行,可作粗估,但不适用于精确地估算检出限,因为该方法的随机误差较大,噪声范围的选择也具有一定的人为性。

美国 EPA 方法的结果是从以青菜为基质的加标样估算的,结果与校正曲线法相比也稍优,这与该方法的前提假定有关:即在一定的低浓度范围内不同浓度点多次测量的标准偏差为常数,这在理论上是有缺陷的。在

实际的样品中对于这种情况是否存在,应当作统计检验。有人建议^[12]采用做两个浓度点,然后对两个点的标准偏差结果作方差检验,以确定是否有显著性差异。如无显著差异,计算两组的合并标准偏差,然后再用合并的自由度所对应的 $\alpha=0.01$ 的单边 t 临界值乘以合并的标准差以得到最低检出限。这样得到的最低检出限的数值要比一个点的高一些。当有疑问时,最好作这样的检验与估算。

校正曲线法在理论上较为严谨,但实验工作量和计算工作量都相对较大、较繁。表 5 的结果是以青菜为基质加标估算出的检出限。该方法的检出限数值较其它两种方法总的说来要高一些(差一些)。在进行方法验证或与国际要求或法规比时,对此应当有清醒的认识并引起特别的注意,应当根据不同的方法与法规的要求使用不同定义的方法对检出限进行估算,并据此进行相关的比较,否则将失去比较的意义。

2.2 回收率与精密度

由于本工作对 NY/T761-2004 方法进行了一些优化,故对该方法进行了单实验室的回收率与精密度验证。各种农药按添加水平 0.1、0.5mg/kg 二个浓度水平进行加标回收试验($n=3$,三份平行样)。每个浓度水平做两种基

表 6 南瓜中的添加回收率($n=3$)Table 6 Recovery results in pumpkin($n=3$)

农药	加标水平 (mg/kg)	回收率(%)			平均回收率 (%)	精密度(%)	
		1 [#]	2 [#]	3 [#]		S D	R S D
甲胺磷	0.1	104	104	94	101	5.8	6
	0.5	107	122	121	117	8.4	7
乙酰甲胺磷	0.1	110	100	107	106	5.1	5
	0.5	103	121	119	114	9.99	
乐果	0.1	105	97	87	96	9.0	9
	0.5	95	111	107	104	8.3	8
甲基对硫磷	0.1	109	98	98	102	6.4	6
	0.5	94	112	113	106	10.7	10
毒死蜱	0.1	85	78	78	80	4.0	5
	0.5	74	91	90	85	9.5	11

表 7 青菜中的添加回收率($n=3$)Table 7 Recovery results from Chinese cabbage matrix ($n=3$)

农药	加标水平 (mg/kg)	回收率(%)			平均回收率 (%)	精密度(%)	
		1 [#]	2 [#]	3 [#]		S D	R S D
甲胺磷	0.1	120	102	102	108	10.4	10
	0.5	68	71	72	70	2	3
乙酰甲胺磷	0.1	113	92	91	99	12.4	13
	0.5	114	114	111	113	1.7	2
乐果	0.1	107	90	86	94	11.2	12
	0.5	119	118	121	120	1.7	2
甲基对硫磷	0.1	122	106	103	110	10.2	9
	0.5	117	119	121	119	1.4	2
毒死蜱	0.1	110	100	96	102	7.2	7
	0.5	98	97	97	97	0.6	0.6

质加标, 每批样品做一个空白, 用多点校正的外标法定量, 计算回收率、标准偏差和相对标准偏差(变异系数)。

结果见表6、7。

从表中可以看出, 在二个浓度水平(低, 高)上, 对叶菜类和果菜类两个品种的5种有机磷农药的平均回收率在70%~120%之间, 相对标准偏差(变异系数)在13%以下, 可见本改进方法是符合农残分析要求的。

3 结 论

本工作对NY/T761-2004有机磷农残分析的样品处理、浓缩和色谱条件的如进样衬管、色谱柱等进行了一些优化, 结果表明添加回收率和精密度符合农残分析要求。

就三种不同的检出限的定义对本方法的检出限进行了估算, 给出了三组对应的数据, 对这些数据进行了对比和讨论; 指出了方法的检出限是一个统计概念, 它表示方法测定目标分析物在样品基质中的能力, 即能检出最低水平的能力, 因而在估算和报告检出限时不能离开具体的方法(包括样品处理、净化、基质、浓缩倍数、测定条件等)和数据的统计处理; 报告检出限时, 必须指明方法、数据处理方法和过程。

在进行方法验证或与国际要求或法规比对时, 应当根据不同的方法与法规的要求选用相应的方法对检出限进行估算, 并据此进行相关的比较, 否则将失去比较的意义。

参考文献:

[1] 2003/118/EC Official Journal of the European Union [S]. 2003, L327:

25-32.

- [2] 中国标准出版社. 无公害食品标准, 蔬菜卷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003. 5.
- [3] GB14876-94, 食品中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药的测定方法[S].
- [4] GB/T5009.20-1996, (代替5009.20-85) ①第一篇: 水果、蔬菜、谷类中有机磷农药多残留测定方法; ②第二篇: 粮、菜、油中有机磷农药的测定方法[S].
- [5] GB/T17331-1998, 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S].
- [6] GB/T8855-88, 新鲜水果蔬菜的取样方法[S].
- [7] NY/T761-2004, 中华人民共和国农业行业标准. 第一部分: 蔬菜和水果中有机磷农药多残留检测方法, 方法一[S].
- [8] 张兵, 周向阳, 胡祥娜, 等. 气相色谱-质谱联用仪测定蔬菜中十五种农药残留量[J]. 食品科学, 2003, 24(8): 124-126.
- [9] 食品卫生理化检验标准手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1997. 21.
- [10] U.S. environmental protection agency 1997 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants (appendix B, part 136, definition and procedures for the determination of the method detection limit)[M]. U S Code of Federal Regulations, 1997. 265-267.
- [11] ISO11843 "Capability of Detection", [S].
- [12] Currie L.A. Detection Limit: International update and some emerging dilemmas involving calibration, the blank and multiple detection decisions [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory System, 1997, 37: 151-181.
- [13] Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) commission on analytical nomenclature [J]. Pure Appl Chem, 1995, 67: 1699-1923.
- [14] 2002/567/EC, Official Journal of the European Union [S].
- [15] URL: [http://www.AirProducts.com/product/specialtygases/northamerica/download.htm\[EB/OL\]](http://www.AirProducts.com/product/specialtygases/northamerica/download.htm[EB/OL]).
- [16] Williams Chris, Maillard Vince. Environmental sampling and monitoring primer: method detection limits [M]. 1997. 3-4.



专门为我国农产品加工企业精心打造的 食品安全标准化生产技术丛书

在我国刚刚进入第十一个五年计划之际, 中国农业大学出版社在进行充分市场调研的基础上, 与以李里特教授为首的诸位专家合作, 编写出版了包括《果类食品安全标准化生产》、《园艺食品安全标准化生产》、《畜产类食品安全标准化生产》、《大豆食品安全标准化生产》、《水产类食品安全标准化生产》在内的“食品安全标准化生产技术丛书”。

众所周知, 伴随着全民生活水平的提高, 人们对食品的种类、品质乃至食品的方便性等都提出了更高的要求, 从而使我国的农产品加工业得到了迅速发展。在我国农产品加工业发展势头迅猛之际, 发展中的生产企业急需获得科学规范的生产技术和国际同行的先进理念, 从而在满足人们生活水平提高后对食品多层次、多方面需求的同时, 达到与国际接轨的目的。

对食品加工企业而言, 无论其规模大小, 保障食品安全是最根本的要求。而作为企业的管理者及生产者更应该懂得, 保障食品安全最有效的解决之道就是要走标准化生产的道路。本套丛书的编写宗旨正是以提供能满足广大读者需求的国内外最先进、最适用的新方法和新技术为出发点和落脚点。衷心希望通过出版者与作者的真诚合作能够奉献出为广大读者所期望的内容, 能够带动更多的食品企业走上标准化生产的道路。