

农产品检测技术质量控制体系探讨

崔丽丽, 宋超, 金美伶, 任雨贺, 郭鸿莹, 赵天星, 毕融冰, 赵卉*

(农业农村部特种经济动植物及产品质量检验检测中心, 长春 130112)

摘要: 农产品质量安全关系到人民健康和生命安全, 关系到农民增收和农业发展, 社会公众极为关注, 检验检测是科学管理农产品质量安全的重要技术支撑, 是强化农产品安全监督的技术前置, 完善农产品质量安全检验检测体系建设, 严格的质量控制措施是有效保障。因此, 加强农产品检测各环节质量控制, 强化各环节数据的完整性、准确性、可靠性, 确保基础数据准确有效具有重要意义。本文结合我中心实际工作, 进一步阐述对农产品检测质量控制体系的认识、常见问题、质量控制方法, 以期为推动农产品检测实验室质量控制体系有效运行提供参考, 真正实现检测数据的科学准确、检测质量可控、检测结果可追溯。

关键词: 农产品; 检测技术; 质量控制; 方法

质量控制体系是农产品检测管理的重要组成部分, 控制体系的有效运行有利于实现检测质量可控、检测结果可追溯。农产品检测的质量控制是通过监视质量形成过程, 运用现代科学管理技术和数理统计方法来控制分析实验室的质量, 把分析误差控制在允许限度内, 保证分析结果有一定的精密度和正确度, 消除质量环节上所有阶段引起不合格或不满意效果的因素, 使分析数据在给定的置信水平内有把握达到所要求的质量要求、获取经济效益, 而采用的各种质量作业技术和活动。

质量控制的目的是保证产品质量, 于检测机构而言产品就是检测数据, 质量控制的对象就是数据的误差。农产品检验检测质量控制主要适用于从事农产品中重金属、农药残留、兽药残留、微生物、生物毒素、转基因等检测的实验室, 通常依据《检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求》(RB/T 214)《检验检测机构资质认定评审准则》以及《农产品质量安全检测机构考核评审细则》等政策文件, 针对各实验室承担的实际检测工作, 从检测前、中、后各个环节找出质量控制的关键点, 制定相应的质量控制措施, 形成全面的、完善的质量管理体系, 把好检验检测质量关。

1 质量控制内容

农产品检测实验室质量控制的主要对象是人、机、料、法、环、测六大方面。人，指从事检验检测相关的人员；机，指检验检测所用的仪器设备；料，指检测检测所使用的材料；法，指检测过程中选用的标准、方法；环，指过程中所处的环境，测，指检测过程中是否标准化操作。综合起来就是，正确评估操作者技术熟练程度及对质量的认识，仪器设备的精密程度及准确性，材料的物理性能、化学性能，正确且适用的检测及样品处理方法，检测区域的温湿度、电磁干扰、清洁条件等关键因素。

根据检测活动进程，质量控制一般可以划分为的检测前质量控制、检测中质量控制和检测后质量控制。检测前质量控制，对象主要是开展本次实验活动所必须的准备工作及相关条件，包括承担该项目的人员是否持证上岗，相关培训及考核是否按时开展，日常监督结果是否满意；相关仪器设备配备是否齐全，是否按时进行维护、期间核查和检定校准；水、气体、试剂、耗材等实验材料品质及稳定性是否符合标准要求；温度、湿度、照明、通风等设施及环境条件是否符合技术规范等。检测中质量控制，对象主要是检测活动进行中的各个实操环节，例如样品制备过程、前处理过程、仪器操作过程等。检测后质量控制，对象为检测活动的最终结果-数据和报告，包括数据处理过程中的有效数字和修约规则，极限数值判定，原始记录规范化和完整性，精密度计算，检验报告准确清晰等。

以中心质量控制程序为例，

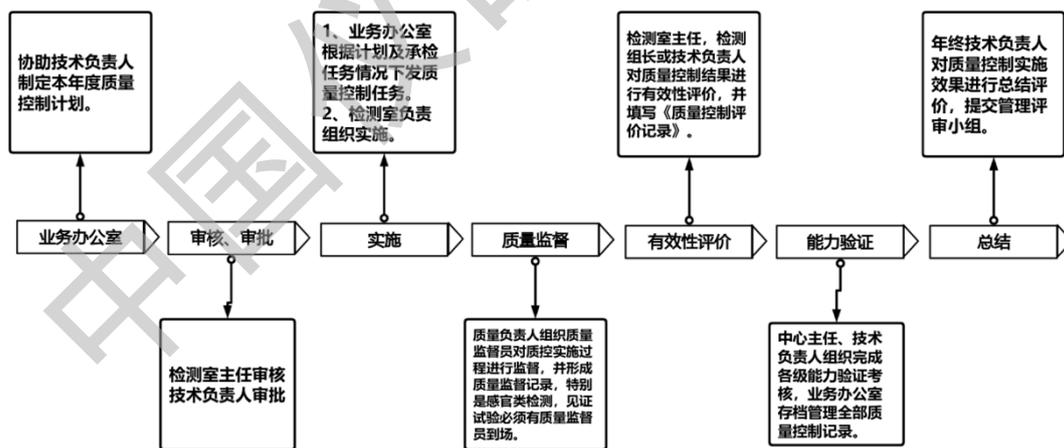


图1 质量控制程序

2 质量控制关键点

鱼骨图(Fishbone analysis method)又称“因果图”，是一种发现问题“根本原因”的方法，主要用于建立分析模型，其特点是直观、简捷、实用。实验室质量控制关键点分析多数采用鱼骨图来完成，首先确定要评价的检测过程，然后对整个检测过程中的关键环节进行分析，尽可能多的找到问题出现的可能原因，并对同类型的问题进行分类，以检测过程中的标准物质为例，造成其不确定性的因素主要有标准物质本身、标准物质称量、标准储备液配置及在配置过程中温度、量器、重复性等一系列指标，因此通过逐项列出，并进行相应计算，就可以得到整个标准物质对检测结果造成的不确定度有多大，进而评估其是否为该检测过程质量控制的关键环节。以此类推，就可以完成某一个检测流程的全部质量控制因素分析，获得质量控制关键点，简明直观。

以我中心 UPLC 法测定浓缩饲料中维生素 K3 的含量不确定度评定[1]为例，依据国家标准 GB/T 18872[2]和 JJF1059.1 国家计量技术规范[3]，分析检测全过程，建立数学模型，得到的误差来源主要有（图 1）：标准物质产生的不确定度，包括标准物质本身、标准物质称量、标准储备液和标准工作液配制；试样溶液产生的不确定度，包括试样称量、试样溶液制备过程所产生的不确定度；样品处理操作过程的差异，即回收率产生的不确定度；仪器测量重复性产生的不确定度，包括试样溶液峰面积和标准品峰面积产生的不确定度。

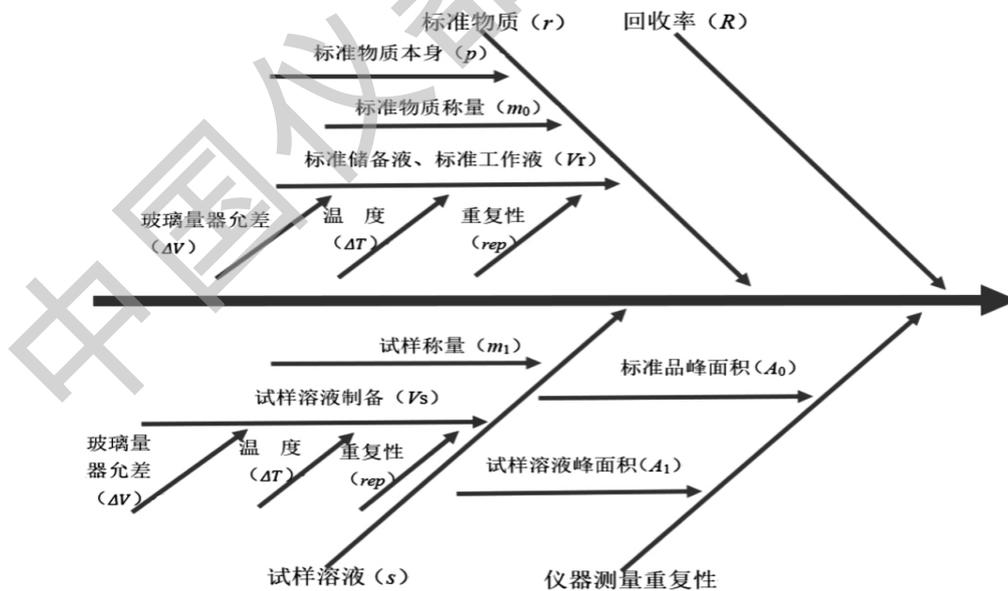


图 2 浓缩饲料中维生素 K3 含量测定的不确定度来源（毕融冰，2021）

通过系列实验找出影响测量结果的主要不确定度因素为标准储备液和标准工作液配制过程（表 1），由此也确定了检测质量控制的关键点。在配制标准储备液和标准工作液过程中，适当增大分取体积，使用经过检定 / 校准合格的量器，避免实验操作过程中实验室温度波动过大，可以减小由标准物质引入的不确定度。而且实验涉及的重要仪器设备应定期检定 / 校准和维护，保证仪器设备状态，降低由仪器设备引入的不确定度。通过避光操作，减小实验过程中甲萘醌遇光分解产生的损失，减小添加回收率产生的不确定度^[1]。通过以上措施，来减小各分量产生的不确定度，进而达到提高检测结果准确性和可靠性的目的，为浓缩饲料中维生素 K₃ 的质量控制提供良好保障。

表 1 浓缩饲料中维生素 K₃ 检测各分量的相对标准不确定度

序号 No.	相对标准不确定度来源 Source of relative standard uncertainty	类型 Type	相对标准不确定度 Relative standard uncertainty
1	标准物质产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(r)$	B	0.0189
2	试样溶液制备过程产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(s)$	B	0.00773
3	标准品峰面积产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(A0)$	A	0.00239
4	试样溶液峰面积产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(A1)$	A	0.00984
5	添加回收率产生的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$	A	0.00528

另一个以市场中抽检的鹿肉中诺氟沙星^[4]为例，根据食品安全国家标准 GB 31658.17-2021《动物性食品中四环素、磺胺类和喹诺酮类药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法》^[5]，采用外标法，利用液相色谱-串联质谱设备，对其中的诺氟沙星进行检测分析，对其结果进行不确定度评估，并发现检测过程中影响检测结果质量的重要因素，如表 2 所示，可以看出样品称量产生的不确定度和样品中添加回收率产生的不确定度高于最后定容体积产生的不确定度，其次为标品浓度、标准曲线的拟合和样品重复性引入的不确定度。

由此制定质控措施增加平行样品及其重复性测定，对实验室中的天平等定容容器进行定期检查，以减少试验过程中引入的不确定度分量，进而提高试验结果的精确度与可信度^[2]。

表 2 鹿肉中诺氟沙星检测各分量的相对标准不确定度

序号	相对不确定度来源	相对不确定度
1	标品储备液稀释引起的不确定度/ $u_{rel}(f)$	0.268 88
2	标准物质浓度产生的不确定度/ $u_{rel}(p)$	0.002 51
3	样品称量产生的不确定度/ $u_{rel}(x)$	0.028 9
4	最后定容体积产生的不确定度/ $u_{rel}(v)$	0.004 04
5	标准曲线拟合产生的不确定度/ $u_{rel}(c)$	0.002 1
6	样品中添加回收率产生的不确定度/ $u_{rel}(R)$	0.006 32
7	样品中重复性测定产生的不确定度/ $u_{rel}(M)$	0.019

3 质量控制方法

实验室质量控制分为内部质控和外部质控两部分。内部质控是常规的、必须采取的控制方法，它是一种自我控制，能发现随机误差和新出现的系统误差，评价分析检测质量的稳定性。外部质控是考察实验室间数据可比性，主要是通过参加能力验证评价实验室测试系统和分析能力。

以药物检测和元素检测为例阐述我中心内部质量控制上采取的具体做法。

3.1 药物残留检测

药物残留检测属于痕量检测，目标物含量低，干扰物繁多，对检测结果影响复杂，而且许多被检测组分化学性质不稳定，特别是基质标准物质不易获得，通常采用标准溶液添加或基质添加标准物质的方法。基质添加样品的制备主要有以下几点要求：

(1) 可制备一个或多个含量水平的质量控制样。当只有一个含量水平的质控样时，对于添加样品非法添加物或禁用药物/农药，添加浓度与定量限一致。对于有使用要求的添

加剂或限制使用药物/农药,质量控制样中分析物添加浓度可以是定量限水平,或 50%~100% 限量标准(MRL) 范围水平。

(2) 当质控样添加多目标化合物时,添加样品中可以包含方法涉及的全部分析物或具代表性的部分分析物,当只包含部分分析物时,建议选择化学性质(如色谱保留时间、极性)差异较大的分析物,而且添加样品中添加的分析物应与实际样品中所要检测的目标物化学形态(形式)一致。

(3) 对于不需要应用回收率数据校正计算结果的检测,质量控制样的基质可选择同批检测样品中最为复杂的样品基质;对于回收率数据(包括实物标样、添加样品)将用于计算结果校正的检测,质控样的基质选择与样品相同基质。

(4) 结果判定要求:正确度结果基质添加样品的回收率应符合标准方法的要求;灵敏度结果应符合标准或客户的要求;精密度结果批次内的平行双样结果应进行计算,并按照方法规定的精密度要求进行判定。

3.2 元素检测

元素的检测有明显区别于药物检测,元素检测组分稳定,基质标准物质容易获得,大部分样品稳定。但是检测过程中容易出现以下问题:样品制备研磨不够充分(均一性问题);在晾样、制样、称样,酸缸使用中易造成样品交叉污染;硝酸、高氯酸等化学试剂本底高;环境中普遍存在通风、消解等过程造成的样品污染;检测某些参数例如汞、铅时仪器性能不稳定。针对以上问题在内部质量控制时提出具体要求:

(1) 消解要求:每批样品消解,至少含平行样品、试剂空白样和质控样。

(2) 标准曲线要求:至少使用 5 个浓度梯度的标准溶液(除空白外),覆盖被测样品的浓度范围,且最低点浓度应在接近方法测定下限的水平。每测定 20 个左右样品时,应增加测定 1 个位于校准曲线中心点位浓度的校准溶液。校准曲线使用时间: Cd、Hg 校准曲线的使用时间一般为 3 个小时; As、Cr、Pb 校准曲线的使用时间一般为 6 个小时,过时重新制作。每测定 20 个左右样品试液,用位于校准曲线中心位置的浓度点进行曲线校正 1 次,若偏离超过 10%,需重新建立校准曲线后,再继续测定。

(3) 空白要求:每批样品必须做平行双样空白,平行空白均值应当与方法检出限相当,空白值偏高时,应查找原因,降低空白。

(4) 平行质控样要求：每批消解样品至少做 1 组平行质控样，平行质控样均值应当落在范围之内；平行质控样的 2 个测定数据，均落在范围之外时，证明本批检测结果无效，需要重新测定。

(5) 质量控制结果要求：正确度：插入标准物质样品，将标准物质测试结果 (\bar{x}) 与认定值 μ (或标准值) 进行比较，计算相对误差 (RE)。若 RE 在允许范围内，则准确度合格, 否则不合格。

4 结语

质量控制是检测机构质量管理体系的核心，质量控制要覆盖已认证或申请认证的全部产品类型、检验检测方法类型、仪器类型，重点关注新人、新标准、新设备、新环境。检测员在检测过程中按计划、有针对性的实施控制措施，例如理化检测样品，每批次至少插入一组质控样品，质控形式可以是标准物质、添加回收、仪器比对、人员比对、样品复测，必须形成质控原始记录，随样品原始记录上交，质控原始记录要求明确质控方式，检验检测全过程、判定依据及结果。严格执行“质量管理体系文件”，贯彻“质量方针”，实现“质量目标”，保持“质量管理体系”，持续有效和不断完善，才能真正确保检测数据的科学准确、合法合规。

参考文献：

- [1] 毕融冰,赵卉,王玉方,等.超高效液相色谱法测定浓缩饲料中维生素K3含量的不确定度评定[J]. 分析仪器, 2021, (03): 94-99.
- [2] 国家推荐标准 / 饲料中维生素 K3 的测定 高效液相色谱法:GB/T 18872-2017[S].
- [3] 国家计量技术规范 测量不确定度评定与表示:JJF1059.1-2012[S].
- [4] 郭鸿莹,赵天星,王玉方,等.液相色谱-串联质谱法测定鹿肉中诺氟沙星的不确定度评估 [J/OL]. 特产研究, 1-5[2024-10-18].<https://doi.org/10.16720/j.cnki.tcyj.2023.180>.