

农产品质量安全 检验检测质量控制

■ 主 编 王 艳
■ 副主编 徐亚平 王小骊



中国质检出版社
中国标准出版社

农产品质量安全检验检测质量控制

主 编 王 艳

副主编 徐亚平 王小骊

中国质检出版社

中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

农产品质量安全检验检测质量控制 / 王艳主编.

—北京: 中国标准出版社, 2018. 9

ISBN 978-7-5066-9060-7

I. ①农… II. ①王… III. ①农产品—质量管理—安全管理 IV. ①F307. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 184469 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号 (100029)

北京市西城区三里河北街 16 号 (100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010) 68533533 发行中心: (010) 51780238

读者服务部: (010) 68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 10 字数 169 千字

2018 年 9 月第一版 2018 年 9 月第一次印刷

*

定价 36.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68510107

编委会名单

主 编 王 艳

副主编 徐亚平 王小骊

主要编写人员(以姓氏笔画排序):

万 凯	王 艳	王小骊	王富华	王 媛
王 璐	邓立刚	邓 强	史建荣	吉小凤
朱玉龙	朱智伟	刘 肃	刘海燕	刘 宾
刘 新	刘潇威	孙 月	孙秀梅	牟仁祥
李 云	汪庆华	张 静	陈笑芸	邵 毅
季天荣	岳 晖	周昌艳	郝 青	徐亚平
殷宪超	郭远明	祭 芳	章 寅	楼 飞
雷用东	蔡彦虹	魏 敏		

前 言

农产品质量安全事关人民群众身体健康和生命安全，事关农民增收和农业发展，党中央、国务院高度重视，社会公众极为关注。检验检测是农产品质量安全实施科学管理的重要技术支撑，是强化执法监督的技术前置。近年来，我国不断强化农产品质量安全检验检测体系建设，截至2017年，我国共有部、省、市、县四级农业系统质检机构3293个，农业系统质检机构检测人员总数达3.2万人。各级农产品质量安全检测机构配备了相适应的仪器设备，采用标准方法或国际先进检测方法，开展了大量农产品质量安全检验检测工作。质量控制是指将分析测试结果的误差控制在允许限度内所采取的控制措施，是确保检验检测工作质量的重要环节。严格的质量控制措施是科学检验检测数据的有效保障。

本书以粮油产品、蔬果产品、畜禽产品、水产品、食用菌、茶叶、饲料等产品为重点对象，针对目前农产品质量安全检验检测工作广泛关注的重金属、农药残留、兽药残留、微生物、生物毒素等参数，从样品采集、制备、保存、检测、原始记录与检验报告等检验检测全过程，收集和梳理了目前国内外常用检验检测方法的技术要点和质量控制要求，并重点突出了相关关键操作和注意事项。

本书第一章简要介绍了质量控制常用的术语和定义。第二章阐述了检测前的质量控制要求，包括人员、设备、实验材料、检测过程和检测环境等通用要求，以及农产品样品采集、运输和保存过程中的质量控制要求。第三章围绕检测过程，针对不同的检测参数，从前处理和上机检测两个环节详细介绍了质量控制关键技术。第四章重点介绍了检测工作完成后，在数据处理、原始记录和检验报告等方面的要求。

本书参加编写的人员大多长期从事农产品质量安全检验检测和机构运行管理工作，在质量控制方面具备扎实的理论基础和实践经验。本书力争做到内容完整、阐述详尽、操作性强，可供农产品质量安全相关领域检验检测、质量管理、执法监督等广大技术人员和管理人员参考使用。

本书编写过程中参阅了大量文献资料 and 标准规范，得到了有关单位和专家的大力帮助，在此一并表示衷心的感谢！考虑到版面布局的简洁，本书未一一标注引用文献资料 and 标准规范的出处。本书内容如与相关标准规范规定有冲突或其他未尽事宜，以官方部门公布的最新标准规范文件为准。

由于时间和水平所限，本书内容可能存在不足和疏漏之处，敬请有关专家和读者批评指正，以便我们进一步完善提高，共同促进我国农产品质量安全检验检测技术水平的提升。

编者

2017 年 12 月

目 录

第一章 定义及基础知识	1
第二章 检测前质量控制	7
第一节 通用要求	7
一、人员的质量控制	7
二、设备的质量控制	9
三、实验材料的质量控制	13
四、检测过程的质量控制	20
五、检测环境的质量控制	22
第二节 采样、运输、保存过程质量控制技术要求	23
一、粮油产品	23
二、蔬果产品	29
三、畜禽产品	40
四、水产品	45
五、食用菌产品	50
六、茶叶产品	54
七、饲料产品	58
八、微生物检验样品	67
第三章 检测中质量控制	71
第一节 重金属	71
一、前处理过程质量控制	71
二、检测仪器设备质量控制	74
第二节 农药残留	83



一、前处理过程质量控制	83
二、检测过程质量控制	90
第三节 兽药残留	97
一、前处理过程质量控制	97
二、检测过程质量控制	107
第四节 微生物	110
一、检测前质量控制	110
二、检测过程质量控制	118
第五节 生物毒素	127
一、前处理过程质量控制	127
二、检测仪器设备质量控制	131
第六节 转基因检测	132
一、实验室要求	132
二、试剂贮存和准备	133
三、样品制备	133
四、样本 DNA 提取与纯化	134
五、转基因生物中外源基因的检测	134
六、结果判定	136
七、样品的保存和处置	136
第四章 检测后质量控制	137
第一节 数据处理	137
一、有效数字和有效数位	137
二、数字修约	138
三、极限数值	139
第二节 原始记录	140
一、种类	140
二、基本要求	140
三、规范化要求	141
第三节 精密度计算	145

一、相对偏差	145
二、相对误差	145
三、标准偏差	146
四、相对标准偏差	146
第四节 检验报告	147
一、基本要求	147
二、质控要求	148

第一章 | 定义及基础知识

1. 质量控制

质量控制是指为达到质量要求所采取的作业技术和活动。即质量控制是为了通过监视质量形成过程，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，以达到质量要求、获取经济效益，而采用的各种质量作业技术和活动。

2. 检验

检验是指基于测试数据或者其他信息来源，依靠人的经验和知识，对测试对象是否符合相关规定进行判定的活动。其输出为判定结果。

3. 检测

检测是指依据相关标准和技术规范，使用仪器设备，在规定的环境条件下，按照相应程序对测试对象的属性进行测定或者验证的活动。其输出为测试数据。

4. 准确度

准确度是指测定结果与被测量真值或约定真值间的一致程度。准确度由正确度和精密度决定。

5. 正确度

正确度是指大量测定结果的平均值与真值或接受参照值之间的一致程度。正确度的度量通常以偏倚表示。

应采用至少 3 个浓度水平对方法的正确度进行验证。验证时，应首先考虑使用有确定含量的有证标准物质。如没有可采用的标准物质，应在具有代表性的样品基质中添加至少 3 个浓度水平进行评价，添加浓度水平应包含方法测定范围内的最低浓度水平（定量限）、关注浓度水平和最高浓度水平。对于不得检出的物质，可选择定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限 3 个浓度水平；对于已设定限量值的物质，可选择低于限量值（如限量值的 1/2）、限量值和高于限量值（如限量值的 2 倍）3 个浓度水平；对于未设定限量值的物质，可选择定量限、食品中的一般含量水平（平均或中位数含量）和较高含量水平（95%分位数等）3 个浓度水平。每个水平重复次数不少于 6 次，计算其回收率的平均值，



平均回收率原则上符合表 1-1 要求,在具体方法中已做规定的以具体规定为准。

表 1-1 不同含量水平的正确度要求

含量水平/(mg/kg)	回收率范围/%
>100	95~105
1~100	90~110
0.1~1	80~110
<0.1	60~120

6. 精密度

精密度是指在规定的条件下,相互独立测定结果间的一致程度。精密度的度量通常以测定结果的标准差来表示。

精密度包括重复性和再现性两个部分。

重复性:在重复性条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

重复性条件:在同一实验室,由同一操作者使用相同设备、按相同的测试方法,并在短时间内从同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

再现性:在再现性条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

再现性条件:在不同实验室,由不同的操作人员使用不同的设备,按相同的测试方法,从同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

重复性限:一个数值,在重复性条件下,两个测定结果的绝对差小于或等于某一特定限值的概率为 95%,这一特定限值即为重复性限。重复性限符号为 r 。

再现性限:一个数值,在再现性条件下,两个测定结果的绝对差小于或等于某一特定限值的概率为 95%,这一特定限值即为再现性限。再现性限符号为 R 。

精密度表示方法如下:

(1) 重复性条款

1) 当精密度用绝对项表示时:在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于……,以大于……的情况不超过 5%为前提。

2) 当精密度用相对项表示时:在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的……%,以大于这两个测定值的算术平均值的……%情况不超过 5%为前提。



3) 当精密度与分析浓度有关时: 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在以下的平均值范围内, 这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限 (r), 超过重复性限 (r) 情况不超过 5%, 重复性限 (r) 采用线性内插法求得。

(2) 再现性条款

1) 当精密度用绝对项表示时: 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于……, 以大于……的情况不超过 5% 为前提。

2) 当精密度用相对项表示时: 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的……%, 以大于这两个测定值的算术平均值的……% 情况不超过 5% 为前提。

3) 当精密度与分析浓度有关时: 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在以下的平均值范围内, 这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 (R), 超过再现性限 (R) 情况不超过 5%, 再现性限 (R) 采用线性内插法求得。

对于重复性, 验证方式和含量水平与再现性一致。在重复性条件下, 多次测定分析的相对标准偏差通常为再现性条件下的 $1/2 \sim 2/3$, 其相对标准偏差应符合表 1-2 的要求, 具体方法已做规定的以具体规定为准。

表 1-2 不同含量水平对重复性的要求

含量水平	质量分数 w	相对标准偏差/%
0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10^{-10}	≤ 43
1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10^{-9}	≤ 30
10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10^{-8}	≤ 21
100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10^{-7}	≤ 15
1 mg/kg	10^{-6}	≤ 11
10 mg/kg	10^{-5}	≤ 7.5
100 mg/kg	10^{-4}	≤ 5.3
1000 mg/kg	10^{-3}	≤ 3.8
1%	10^{-2}	≤ 2.7
10%	10^{-1}	≤ 2.0
100%	1	≤ 1.3

对于再现性, 每种试样应采用有证标准物质、标准物质或标准添加样品至少做 3 个浓度水平的验证试验, 每个浓度水平应从一个均匀试样中至少取 6 份



进行独立分析，其相对标准偏差原则上应符合表 1-3 的要求，具体方法已做规定的以具体规定为准。

表 1-3 不同含量水平对再现性的要求

含量水平	质量分数 w	相对标准偏差/%
0.1 $\mu\text{g/kg}$	10^{-10}	≤ 64
1 $\mu\text{g/kg}$	10^{-9}	≤ 45
10 $\mu\text{g/kg}$	10^{-8}	≤ 32
100 $\mu\text{g/kg}$	10^{-7}	≤ 23
1 mg/kg	10^{-6}	≤ 16
10 mg/kg	10^{-5}	≤ 11
100 mg/kg	10^{-4}	≤ 8
1000 mg/kg	10^{-3}	≤ 6
1%	10^{-2}	≤ 4
10%	10^{-1}	≤ 3
100%	1	≤ 2

7. 特异性

特异性是指方法定性区分待测物和其他物质的能力。

8. 检出限

检出限是指由特定的分析方法能够合理地检测出的最小分析信号求得的最小含量或质量。

(1) 方法的理论检出限：一般把 3 倍空白值的标准偏差或 3 倍信噪比相对应的质量或浓度作为理论检出限。一般分析 20 个代表性空白样品，记录目标分析物出现区域的噪声数值（信号、峰等），计算其平均值，3 倍噪声数值的平均值对应的样品浓度即为方法的理论检出限。

(2) 方法的实际检出限：方法的实际检出限是以理论检出限为基础，制备适当的浓度梯度的有证标准物质或标准添加样品。对于有容许限量规定的目标分析物，每一个浓度水平独立检测 10 个有证标准物质或标准添加样品，检出概率为 50% 时的浓度水平即为方法的实际检出限。对于规定为不得检出的目标分析物，每一浓度水平独立检测 20 个有证标准物质或标准添加样品，检出概率为 95% 时的浓度水平即为方法的实际检出限。

9. 定量限

定量限是指样品中被测物能被定量测定的最低量，其测定结果应满足该最



低量时正确度和精密度要求。

方法的定量限：以不低于 3 倍检出限或 10 倍信噪比对应的质量或浓度作为方法的定量限。方法的定量限应满足以下条件：定量限加样品关注浓度水平的 3 倍标准偏差应小于关注的浓度水平（如容许限量）；方法的定量限应不超过关注浓度水平（如容许限量）的 1/2；定量限应采用同样浓度水平的有证标准物质、标准物质或标准添加样品进行验证，其正确度和精密度应满足该浓度水平下方法正确度的回收率范围和重现性条件下精密度的要求。

10. 标准物质

标准物质是指具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性，用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。其中有证标准物质是指附有证书的标准物质，某一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定，使之可溯源到准确复现的表示该特性值的测量单位，每一种出证的特性值都附有给定置信水平的不确定度。

11. 标准添加

标准添加是指向待测样品中加入已知量的待测物，用于验证方法正确度和精密度。

12. 回收率

回收率是指分析测定回收的待测物占实际待测物含量的百分比。

13. 空白试验

空白试验是指在不加样品的情况下，用与测定样品相同的方法、步骤进行定量分析，把所得结果作为空白值，从样品的分析结果中扣除的试验。这样可以消除由于试剂不纯或试剂干扰等所造成的系统误差。其是分析化学实验中常用的一种方法，它可以减小实验误差。空白试验除不加试样外，应与测定平行进行，并采用相同的分析步骤，取相同量的试剂（滴定法中标准滴定溶液的用量除外）。在某些情况下，不加试样可能导致空白试验条件与实际测定条件不同，影响分析方法的应用，此时应对空白试验的分析步骤进行必要的调整，必要时，仍应使空白试验与测定所用的试剂量相同。

14. 物质的量浓度

物质的量浓度是指物质的量除以混合物的体积，用符号 c 表示。 c 的 SI 单位为 mol/m^3 ，分析化学中常用的单位为 mol/L 。按规定，“浓度”二字单独使用时，就是指物质的量浓度。标准滴定溶液浓度以物质的量浓度表示。



15. 质量浓度

质量浓度是指质量除以混合物的体积，用符号 ρ 表示。 ρ 的 SI 单位为 kg/m^3 ，分析化学中常用 g/L 或 mg/L 或其分倍数表示。农兽药标准溶液和元素标准溶液用质量浓度表示。

16. 质量分数

质量分数是指溶液中溶质的质量与溶液质量之比，也指混合物中某种物质质量占总质量的百分比。用符号 w 表示，质量分数是无量纲量，单位为 1。

17. 体积分数

体积分数是指某物质的体积与总体积之比，用符号 φ 表示。体积分数是无量纲量，单位为 1。

18. 体积比

体积比是指某物质的体积与另一物质的体积之比，用符号 Ψ 表示。体积比是无量纲量，单位为 1。几种固体试剂的混合质量份数或液体试剂的混合体积份数可表示为“1+1”“4+2+1”等。

第一节 通用要求

农产品质量安全检验检测机构检测前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、转基因等检测的检验检测机构的质量控制。影响农产品质量安全检验检测机构质量控制的主要因素有“人、机、料、法、环”五个方面。人，指从事检验检测相关的人员；机，指检验检测所用的设备；料，指检验检测所使用的材料；法，指检验检测所使用的方法；环，指检验检测过程中所处的环境。为保障检验检测工作在良好的条件中检测出准确的结果，一般通用要求如下。

一、人员的质量控制

农产品质量安全检验检测机构应有与其进行农产品中重金属、农药残留、兽药残留、微生物、生物毒素及转基因等检验检测活动相适应的检测技术人员和管理人员。检测技术人员主要包括检验检测的操作人员、结果验证或核查人员。管理人员指对质量、技术负有管理职责的人员，包括最高管理者、技术负责人、质量负责人等。检验检测机构管理人员应由具备专业技术能力的人员组成，专业技术的范围包括物理、化学、食品工程、食品卫生、食品安全等，最高管理者应对检验检测机构的整体运行和管理负责，确保检验检测工作的质量。

检验检测机构的技术负责人、授权签字人是与机构的技术能力、技术水平、结果质量密切相关的关键人员，其技术职称、工作经验等应符合要求。检验检测机构应确保这些人员胜任且受到监督，并依据管理体系的要求工作。

（一）人员需具备的条件

（1）要树立高尚的职业道德，热爱本职工作，钻研分析检测技术，培养科学作风。



(2) 应经培训, 考试合格后方能承担相应的分析测试工作。

(3) 对所承担的分析测试项目应熟悉方法原理, 严守操作规程, 以使操作准确无误。

(4) 认真做好分析测试前的各项准备工作, 测试条件均符合实验室分析质量控制的要求。

(5) 检验人员应掌握实验室检验水、电、气以及常用化学试剂的安全操作知识。

(6) 检验人员应在检验过程中遵守相关预防措施的规定, 保证自身安全。

(7) 严格执行检测分析质控的有关规定, 发现异常数据应及时查找原因进行纠正, 以保证数据质量。

(8) 认真填写检测分析结果, 实事求是, 严禁伪造数据, 校对严格, 做到准确无误。

(9) 了解国内外农产品检测技术发展动态、新技术和新方法。

(二) 人员的培训与监督

农产品检测中其分析物的浓度一般在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 至 mg/kg 范围内, 各检测步骤都应严格、科学进行, 操作人员的技术水平直接影响检测数据的准确性。检验检测机构水平的高低优劣很大程度上取决于人员的素质和水平, 日常人员的质量控制主要包括三个环节, 一是持证上岗、二是持续培训、三是日常质量监督。

1. 持证上岗

实验室所有从事抽样、检测、签发检测报告、操作设备的人员都必须持证上岗。上岗前的资格确认方式根据工作的复杂程度、个人的学历经验水平等确定。上岗的授权必须明确、具体, 如授权进行某一项抽样、检测工作, 签发某范围内的报告, 操作某一台设备等。从事特殊产品检测活动的实验室, 还需要注意识别相关法律、行政法规对从业人员资格的要求, 并确保其专业技术人员或管理人员符合相关规定要求。

同时实验室对新培训或者上岗一段时间的检验人员, 需要做阶段性的考核评价, 并保存所有人员的资格、培训、技能和经历的档案。考核合格者, 颁发有关资格证书, 发文备案, 准予上岗。考核不合格者, 限期培训直至重新考核合格, 在此期间不得参加相应范围内的工作。拒绝考核者, 不得上岗。

2. 持续培训

为了确保实验室上岗人员持续具有相关能力, 实验室应对人员制定长期和