

# 六六六、滴滴涕分析质量控制结果分析

杨大进 王竹天 蒋定国 方从容

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

**摘要:**为了解我国检验机构在农药残留检验方面的质量水平,2002年5月使用六六六、滴滴涕质控双样开展了分析质量控制工作。检测结果表明虽然此项检验工作在全国已开展将近30年,但仍存在问题。数据不合格率为16.5%,13家单位中全部结果合格的有7家,3家单位存在较大问题。质量控制工作对于发现问题,促进问题的解决具有重要作用,应当在检测机构经常性开展以保证检测结果的准确。

**关键词:**杀虫药;有机氯;滴滴涕;质量控制

## Analysis of analytical quality assurance of 666 and DDT

Yang Dajin, et al.

(National Institute for Nutrition and Food Safety, China CDC, Beijing 100021)

**Abstract:** In order to find out the analytical quality for pesticide residue by different institutions in China, two 666 and DDT quality control samples were used in the work of analytical quality assurance in May, 2002. The results indicated that among the data obtained by 13 institutions, the proportion of disqualification detection data reached 16.5%. Seven of 13 institutions provided the eligible data but 3 did not. It suggests that quality control analysis should be carried out frequently so as to keep the results accurate.

**Key Words:** Insecticides, Organochlorine; DDT; Quality Control

### 1 质控工作内容

为了解我国部分检测机构农药残留检测工作的质量水平,2002年5月开展了一次六六六、滴滴涕的分析质量控制工作。六六六、滴滴涕具有稳定性高、蓄积性强、毒性大等问题,始终被作为食品卫生标准体系中重要的检测项目。<sup>[1]</sup>虽然经过长期大量的检测,检测人员积累了丰富的经验,但由于近年来残留水平的逐渐降低和样品基质复杂程度增加,导致依然存在较多检测问题,只有对六六六、滴滴涕的检测进行行之有效的质量控制工作,才能保证分析结果的准确可靠。质量控制工作有多种措施,使用分析质量控制样品是其中重要的手段之一。为保证质量控制的结果有代表性,并能反映出考核者存在的问题,参考以往参加的 GEMS/FOOD 农药残留考核和近年来国内开展的质控工作,专门制作了农药品种检测难易程度各半、有重复交叉品种但样品浓度水平不同的双检测样即尤登双样。<sup>[2~4]</sup>样品编号

分别编为奇数、偶数。添加农药的浓度水平相当于近两年来全国食物污染物监测植物油项目中检测平均值的1~3倍,即 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$  mg/kg 范围之间。检验方法未做特别要求,要求完成的时间为1个半月。考核样品发放,结果统计和评价情况总结如下。

### 2 质控样品的发放和检测结果报告情况

于5月15日将随机抽取的编号为奇数和偶数的样品各1支、样品使用说明、样品检测结果和6次测定相对标准偏差结果报告表一并发出,并要求将结果于6月30日前返回。

13家参加单位中6家按时报告结果,4家拖延近15日,2家拖延近1个半月,1家在规定时间内半年后才报告检验结果。

### 3 数据的统计处理

#### 3.1 结果统计表 对参加单位上报的检测结果进行

基金项目:国家科技部社会公益研究专项资金项目  
作者简介:杨大进 男 副研究员

This work was supported by the Special Funds of Ministry of Science and Technology, China.

Dixon 检验以删除离群值,共有 9 个数据被作为离群值删除。<sup>[5]</sup>对其余数据进行统计计算,得到实验室间的各种农药含量的平均值和标准偏差。由于样品基质和前处理方法相对简单,本次质控规定检测值在平

均值  $\pm 2$  倍标准偏差之间为合格数据。按此要求,在上报的 96 个检测数据中,合格的为 81 个,不合格的有 14 个,合格率为 83.5%,具体情况见表 1。

表 1 质量控制结果及各区间范围内的检测单位数及所占比例

|                               |    | mg/kg            |                  |                       |                       |                       |                       |                         |                         |
|-------------------------------|----|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
|                               |    | $\alpha$ -666    |                  | $\gamma$ -666         | $\delta$ -666         | $p,p'$ -DDE           |                       | $p,p'$ -DDD             | $p,p'$ -DDT             |
|                               |    | 1 <sup>(3)</sup> | 2 <sup>(4)</sup> | 1 <sup>(3)</sup>      | 2 <sup>(4)</sup>      | 1 <sup>(3)</sup>      | 2 <sup>(4)</sup>      | 1 <sup>(3)</sup>        | 2 <sup>(4)</sup>        |
| 实<br>验<br>室<br>编<br>号         | 1  | 0.12             | 0.28             | 0.079                 | 0.074                 | 0.26                  | 0.16                  | 0.24                    | 0.21                    |
|                               | 2  | 0.1              | 0.3              | 0.074                 | 0.074                 | 0.27                  | 0.18                  | 0.21                    | 0.24                    |
|                               | 3  | 0.11             | 0.3              | 0.078                 | 0.077                 | 0.27                  | 0.16                  | 0.2                     | 0.24                    |
|                               | 4  | 0.068            | 0.17             | 0.077                 | 0.055                 | 0.24                  | 0.15                  | 0.22                    | 未报告                     |
|                               | 5  | 0.11             | 0.29             | 0.07                  | 0.07                  | 0.2                   | 0.11                  | 0.18                    | 0.085                   |
|                               | 6  | 0.1              | 0.24             | 0.064                 | 0.079                 | 0.3                   | 0.19                  | 0.2                     | 0.2                     |
|                               | 7  | 0.098            | 0.23             | 0.07                  | 0.067                 | 0.22                  | 0.12                  | <0.005 <sup>(1,2)</sup> | <0.005 <sup>(1,2)</sup> |
|                               | 8  | 0.083            | 0.18             | 0.059                 | 0.03 <sup>(2)</sup>   | 0.15 <sup>(2)</sup>   | 0.087                 | 0.14                    | 0.19                    |
|                               | 9  | 0.12             | 0.3              | 0.6 <sup>(1,2)</sup>  | 0.048                 | 0.23                  | 0.13                  | 0.14                    | 0.14                    |
|                               | 10 | 0.15             | 0.37             | 0.097                 | 0.068                 | 0.44 <sup>(1,2)</sup> | 0.24 <sup>(2)</sup>   | 0.31 <sup>(2)</sup>     | 0.41                    |
|                               | 11 | 0.12             | 0.3              | 0.091                 | 0.081                 | 0.28                  | 0.16                  | 0.22                    | 0.24                    |
|                               | 12 | 0.11             | 0.24             | 0.17 <sup>(1,2)</sup> | 0.16 <sup>(1,2)</sup> | 0.46 <sup>(1,2)</sup> | 0.69 <sup>(1,2)</sup> | 0.13                    | 0.37                    |
|                               | 13 | 0.12             | 0.24             | 0.074                 | 0.077                 | 0.28                  | 0.14                  | 0.20                    | 0.22                    |
| 理论添加值                         |    | 0.11             | 0.26             | 0.077                 | 0.079                 | 0.24                  | 0.15                  | 0.22                    | 0.18                    |
| $\bar{x}$                     |    | 0.11             | 0.27             | 0.076                 | 0.066                 | 0.24                  | 0.15                  | 0.20                    | 0.23                    |
| 标准偏差                          |    | 0.020            | 0.050            | 0.011                 | 0.015                 | 0.042                 | 0.040                 | 0.050                   | 0.092                   |
| $\bar{x} \pm 1s$ 范围实验室数(所占比例) |    | 10(77%)          | 10(77%)          | 7(54%)                | 9(67%)                | 9(69%)                | 9(69%)                | 8(62%)                  | 7(54%)                  |
| $\bar{x} \pm 2s$ 范围实验室数(所占比例) |    | 12(92%)          | 13(100%)         | 11(85%)               | 11(85%)               | 10(77%)               | 11(85%)               | 11(85%)                 | 11(85%)                 |
| > 2s 范围实验室数(所占比例)             |    | 1(8%)            | 0                | 2(15%)                | 2(15%)                | 3(23%)                | 2(15%)                | 1(8%)                   |                         |
| 未报数据                          |    |                  |                  |                       |                       |                       |                       | 1(8%)                   | 2(15%)                  |

注：(1) 为根据 Dixon 检验后删除的离群值,(2) 为不合格数据,(3)、(4) 分别代表奇数和偶数样品。

3.2 z 值统计图 目前在国际分析质量控制考核中常使用 z 值对分析结果进行评价,该值基于分析结果应符合正态分布的统计学原理,以一个确切数值反映出偏差情况,具有在 1 张图中对多项结果进行累计直观反映出各参加单位的整体情况、可比性强等优点,一般规定在  $z = \pm 2$  之间的结果被认为是可以接受的结果, $z = \pm 2 \sim \pm 3$  之间的结果被认为是可以接受的结果, $z > \pm 3$  的结果是不能被接受的。<sup>[3]</sup>通过对各单位的检测结果进行统计可得到以下各单项 z 值和总 z 值的质量控制图(见图 1~3)。单项 z 值图直观反映出检测结果是否合格,总 z 值图则定性反映出各参加单位之间的总体差异。

4 检测数据的统计分析讨论

4.1 通过使用两种国际通用统计方法对上报数据进行统计,全部合格的单位有 7 家。有 4 家单位上报的结果中有 2 个以上的数据在  $\pm 2$  倍标准偏差之外或  $z > \pm 2$ ,其中 10、12 号两家单位各有 4 个数据出现上述情况。1 家单位有 1 项因无标准品未报告结果。1 家单位 2 个样品的  $p,p'$ -DDD 和  $p,p'$ -DDT 的结果出现相反的情况,未添加的报告结果,添加的未报告结果,经查对色谱图可认为是在填表过程中

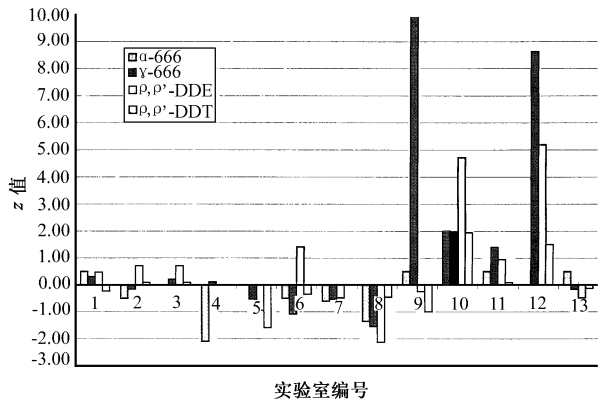


图 1 奇数样品的 z 值质量控制图  
(未包括 4、7 号单位的  $p,p'$ -DDT)  
(注:图中的编号顺序同结果的报告顺序)

没有注意表格内容填反了。  
4.2 具体检测项目分析  
4.2.1  $\alpha$ -666 在全部 26 个检测数据中,20 个数据在 1 倍标准偏差范围内,23 个数据在 2 倍标准偏差范围内,3 个数据超出 2 倍标准偏差。低含量样品的理论添加值与样品平均值完全一致,高含量样品的理论添加值与样品平均值基本一致。通常认为含量低比含量高的样品分析效果差,但本次质控未

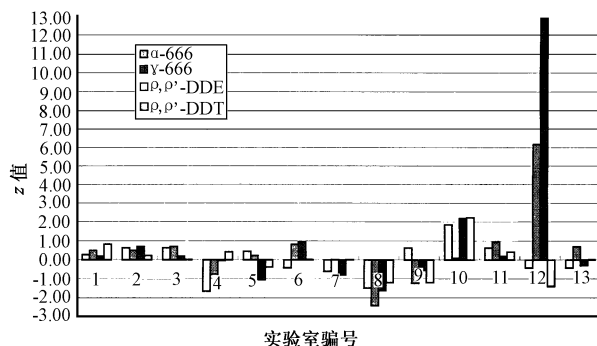


图2 偶数样品的  $z$  值质量控制图  
(未包括7号单位的  $p,p'$ -DDD)

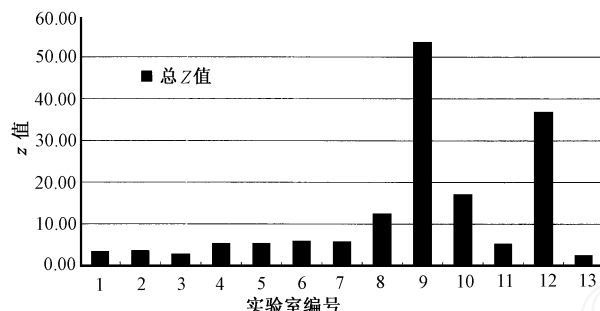


图3 奇数样品和偶数样品的  $z$  绝对值之和  
质量控制图(4、7两实验室有缺项)

见两者间有明显差异。

4.2.2  $\gamma$ -666 在13个检测数据中,7个数据在1倍标准偏差范围内,11个数据在2倍标准偏差范围内,2个数据超出2倍标准偏差。总体平均值与理论添加值基本一致。该项目分析结果相对较差,1倍标准偏差内数据仅有54%,可能与该组分含量较低有关。

4.2.3  $\delta$ -666 由于在 $\delta$ -六六六的检测过程中会出现随着取样量增大(单位体积中的样品量 $>0.06\text{ g/mL}$ ),检测结果逐渐降低,最后基本降至添加量的一半的问题,该样品的实际检测结果或多或少地符合上述现象。

4.2.4  $p,p'$ -DDE 在全部26个检测数据中,18个数据在1倍标准偏差范围内,21个数据在2倍标准偏差范围内,5个数据超出2倍标准偏差。总体平均值与理论添加值是完全一致的,总体认为该项目的分析结果比较理想,数据相对集中,且含量低、高的样品之间的分析效果没有差异。

4.2.5  $p,p'$ -DDD 在13个检测数据中,8个数据在1倍标准偏差范围内,11个数据在2倍标准偏差范围内,2个数据超出2倍标准偏差。7号单位的 $p,p'$ -DDD和 $p,p'$ -DDT的结果出现相反的情况,未添加的报告结果,添加的未报告结果,经查是在填表过程中没有注意表格内容填反了。总体平均值比理论添加值低9.1%,可能与 $p,p'$ -DDD热稳定性

差、保留时间长有关。

4.2.6  $p,p'$ -DDT 在13个检测数据中,7个数据在1倍标准偏差范围内,11个数据在2倍标准偏差范围内,2个数据超出2倍标准偏差。4号单位因无标准品未报告,7号单位 $p,p'$ -DDD和 $p,p'$ -DDT的结果出现相反的情况。总体平均值比理论添加值高27.7%,该问题在样品制作后的检验中已发现,原因是否为所加标准物质的纯度有所降低。各单位的结果也相对分散,可能与 $p,p'$ -DDT热稳定性差、保留时间长的组份定量准确性较差有关。

4.3 在2个样品中都添加有 $\alpha$ -666、 $p,p'$ -DDE,样品基质相同但含量不同,因此对检测单位的数据进行尤登双样分析具有一定的意义。偏差一致且变异相似的结果说明操作良好,偏差的原因可能是配制的标准溶液或定容体积等略有偏差,即存在系统误差。 $\alpha$ -六六六在12组样品检测中有8组基本一致,2、3、5、12四组结果之间存在差异,其中2号出现比较明显相反的情况,但均在允许范围之内,属于正常波动。4、8、10三组偏差较大且方向一致,说明操作良好但存在系统误差。12组 $p,p'$ -DDE结果中6号出现比较明显相反的情况,但偏差很小,在允许范围之内。10、12二组出现较大的一致偏差,但偏差程度不一致,说明不仅存在系统误差,而且可能存在其他干扰因素。见图4、图5。

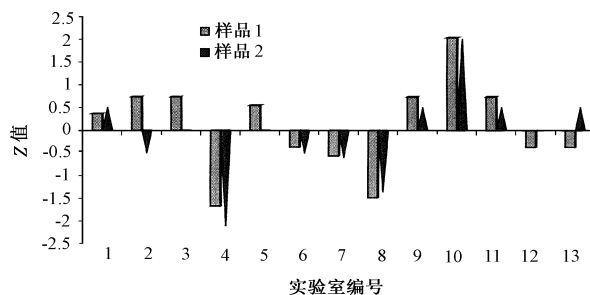


图4  $\alpha$ -666 双样检测结果对比

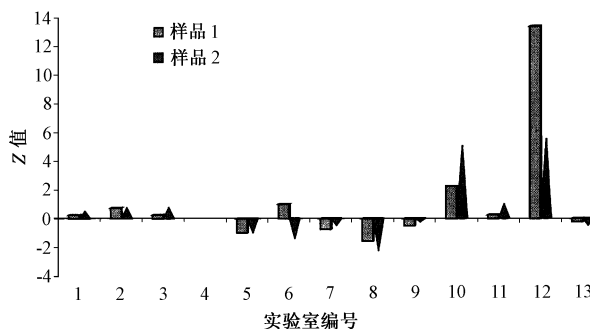


图5 DDE 双样检测结果对比

4.4 除上面提及的结果可能填写错误的单位外,还有4家单位出现了检出未添加组分的现象,其中4、5号单位的结果可能是因为检测温度高引起分解,

也可能存在某些微小的干扰,检出微量组分属正常情况。8号单位的 $\gamma$ -666结果值得研究,偶数样品本应未检出,但报告值很高,为0.49 mg/kg,3号样品检测结果应为0.076 mg/kg,但报告结果为0.60 mg/kg,初步可以判断其 $\gamma$ -666处有明显干扰,估计数值为0.50 mg/kg左右。

4.5 本次质量控制工作反映出的问题实际上是各单位在日常工作中实际存在的问题,但存在的漏洞一直未被发觉,说明工作有欠缺,同时也表明质量控制工作的重要性。本次考核基本反映出我国目前的检验水平,有些单位必须在本次考核后进行有效的整改如加强规范化操作程序的制定、对出具数据的进行确证和对检测报告进行审核,以保证出具数据的质量。同时在本次质量控制参加单位范围的基础上应尽快开展全国范围内的质量控制工作,以促进我国整体检测水平的提高。

4.6  $z$ 值图具有表示清晰明了的优势,整体效果突

出,是一种有前途的统计方法,有必要在今后对其进一步研究完善,形成规范化表示方式,以便使其在今后质量控制工作中发挥出更大的作用。

#### 参考文献:

- [1] GBn 136—1981.肉、蛋等食品中六六六、滴滴涕残留量标准[S].
- [2] WHO. Report on the joint WHO/GIZ analytical quality assurance study of pesticide residues in orange powder[R]. Geneva, Switzerland, 1999. 1—10.
- [3] 韩宏伟,王竹天,杨大进,等. 尤登双样图在褪黑素检测质量控制中的应用. 中国食品卫生杂志, 2001, 13(3): 20—22.
- [4] 韩宏伟,王竹天,赵馨. 保健食品中钙分析质量控制评价方法的研究[J]. 华南预防医学, 2002, 28(6): 11—14.
- [5] 韩永志,主编. 标准物质手册[M]. 北京:中国计量出版社, 1998.

[收稿日期:2003-06-02]

中图分类号:R15;X836 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2003)05-0391-04

## 《现代食品卫生学》征订启事

为探索、解决和阐明饮食与健康的关系,为适应我国社会经济发展和食品卫生工作的需要,本着突出先进性、科学性、实用性和系统性相结合的指导原则,通过介绍新理论、新观点、新技术和新方法,特编写出版本书。

全书共7篇49章,174万余字。内容包括食品卫生基本理论、食品污染问题、食品添加剂、各类食品问题及预防对策、有关研究食品与健康的方法及技术及食品卫生监督管理的理论与方法等,既把握本专业发展前沿,联系我国国情和卫生工作成就,又反映食品卫生学术进步的时代气息和我国食品卫生工作特征。参加编写本书的作者既有国内本科的老专家、学者和教授,又有优秀的中青年博士、硕士,他们都具有丰富的教学、科研和实践经验。

该书是从事食品卫生教学、科研、监督管理人员必备的阅读参考书,也是预防医学专业研究生及本科生学习参考书,同时对广大从事食品生产经营人员与企业家和广大食品消费者提供科学咨询与指导,欢迎踊跃订阅。

本书订价126元,加收邮挂费15元。邮局汇款或银行汇款均可。

联系人:刘瑕 地址:北京市朝阳区潘家园南里7号 邮编:100021

电话:010-87781383 传真:010-67711813

银行汇款:北京市商业银行九龙山支行 帐号:9001201080336-07

户名:北京实维安科技有限责任公司 请注明“现代食品卫生学订约款”

请注意凡通过银行汇款的单位,务必用传真或电话通知编辑部,汇款单位的名称、地址、邮编、收件人。

《中国食品卫生杂志》编辑部