

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T ××-2016

农产品中农药残留贮藏稳定性 试验准则

Guideline for the stability testing of pesticide residue
in stored commodities

2016-××-××发布

2016-××-××实施

中华人民共和国农业部发布

前 言

本准则按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本准则由中华人民共和国农业部种植业管理司提出并归口。

本准则负责起草单位：农业部农药检定所

本准则主要起草人：

农产品中农药残留贮藏稳定性试验准则

1 范围

本准则规定了农产品中农药残留贮藏稳定性试验的基本要求，包括试验的设计、实施、采样及样品贮藏、分析、试验记录及报告。

本标准适用于农药登记残留贮藏稳定性试验。

2 术语和定义

2.1 农药残留 pesticide residue

使用农药后，在农产品及环境中农药活性成份及其在性质上和数量上有毒理学意义的代谢（或降解、转化）产物。

2.2 规范残留试验 supervised residue trial

在良好农业生产规范（GAP）和良好实验室规范（GLP）或相似条件下，为获取推荐使用的农药在可食用（或饲用）初级农产品和土壤中可能的最高残留量，以及这些农药在农产品、土壤（或水）中的消解动态而进行的试验。

2.3 田间样品 field sample

按照规定的方法在田间采集的样品。

2.4 代表性作物 commodity of representative

根据作物分组确定的检测农产品（见附件 1）

2.5 测试物 test substance

被测试样品中的农药残留，如有代谢物则应同时测定。

2.6 贮藏稳定性时期 time period for stability of stored

从采样到分析的时间段。

2.7 实验室样品 laboratory sample

田间样品按照样品缩分原则缩小以后的样品，用于冷冻贮藏、分析取样和复检。

2.8 分析样品 analytical Sample

按照分析方法要求直接用于分析的样品。

2.9 最小检出量 limit of detection, LOD

使检测系统产生 3 倍噪音信号所需待测物的质量（以 ng 为单位表示）。

2.10 最低检测浓度 limit of quantification, LOQ

用添加方法能检测出待测物在样品中的最低含量(以 mg/kg 为单位表示)。

3 基本要求

3.3 贮藏稳定性试验的背景资料

残留贮藏稳定性试验的背景资料包括, 登记农药有效成份及其剂型的理化性能, 登记应用的作物、防治对象、使用剂量、使用适期和次数、推荐的安全间隔期, 残留分析方法、农药残留及其代谢物等资料, 并记录农药产品标签中农药通用名称(中、英文)、注意事项以及生产厂家(公司)、产品批号等。

3.4 贮藏稳定性试验的设计原则

3.4.1 贮藏稳定性试验必须有足够的样品贮藏量且样品中农药残留物浓度应足够高, 以便在贮藏过程中农药残留量发生显著降解而能够对该农药进行定量检测。

3.4.2 贮藏稳定性试验的样品可以来自大田中施过农药的农作物, 或者来自于对于空白农产品中添加已知量的明确农药残留及其代谢物的样品。

3.4.3 质控样品必须与贮藏稳定性的样品相同。

3.4.4 残留试验样品若在冷冻贮藏 30 天内完成检测, 则可不进行贮藏稳定性试验。

3.4.5 农药残留试验样品在采样后24小时内无法做到冷冻贮藏, 之前冷藏时间也应在贮藏稳定性试验设计中加以考虑。

3.4.6 样品提取物在检测之前需贮藏, 应提交此贮藏时期的稳定性数据。

3.4.7 贮藏稳定性试验应在开展农药残留试验前进行或完成, 尤其是已知或怀疑不稳定或易挥发(包括熏蒸剂)的农药。

4 试验程序

4.1 样品

4.1.1 贮藏稳定性试验样品的状态应与残留试验样品贮藏状态一致, 可以是匀浆, 粗切及整个样品。

4.1.2 在贮藏条件下稳定的农药, 样品可以在匀浆状态下添加和保存。

4.1.3 样品只做可食部分, 或者与制定限量标准有关的样品基质。

4.1.4 同类作物可使用代表性作物进行贮藏稳定性试验, 作物类别如下: 高水分含量的作物; 高酸含量的作物; 高油含量的作物; 高蛋白质含量的作物; 高淀粉含量的作物。有些作物属于多个类别, 代表性作物见附件1。

4.1.5 如果农药只在五个类别中一种作物上使用, 则需要一种以上此类代表性作物的贮藏稳定性数据。相应类别的作物的试验依照下列规定进行:

4.1.5.1 高含水量类

如果已经证明了此类别中 3 种不同作物中的贮藏稳定性,对属于这一类的其他作物的贮藏稳定性研究就不必要了。

4.1.5.2 高油含量类

如果已经证明了此类别中 2 种不同作物中的贮藏稳定性,对属于这一类的其他作物的贮藏稳定性研究就不必要了。

4.1.5.3 高蛋白含量类

如果已经证明了干豆/豆类中的贮藏稳定性,对属于这一类的其他作物贮藏稳定性就不必要了。

4.1.5.4 高淀粉含量类

如果已经证明了此类别中 2 种不同作物的贮藏稳定性,对属于这一类的其他作物的贮藏稳定性研究就不必要了。

4.1.5.5 高酸含量类

如果已经证明了此类别中 2 种不同作物的贮藏稳定性,对属于这一类的其他作物贮藏稳定性研究就不必要了。

4.1.6 如果农药残留在 5 类作物中都没有显著的下降,则将不需要具体的加工食品中的贮藏稳定性数据。如果农药经过一定时间的贮藏表现出不稳定的结果,则应确保农产品(初级农产品或加工农产品)在贮藏稳定性的时期内被分析。

5.2 贮藏条件

5.2.1 贮藏环境

贮藏温度应该是-18℃或更低,且样品应避光保存,以消除可能的光化学反应。对已知不稳定的农药,减少农药残留不稳定的方法可包括存储在较低的温度,或冷冻贮存溶剂中的提取物。此外,残留试验样品可以通过在匀浆时加入酸或碱或通过低温磨碎保持其农药残留的稳定。所有这些额外的步骤,也可应用于冷冻贮藏稳定性的试验。

5.2.2 贮藏容器

贮藏稳定性研究中贮藏样品的容器应尽可能与残留试验研究中使用的样品容器一致,为惰性成分的容器。

5.2.3 贮藏条件记录

应持续监测和记录贮藏条件。如果贮藏条件变化很大,则应提供全部细节资料,以确定是否能保持试验的完整性。

6 采样频率和间隔

贮藏稳定性采样频率取决于残留农药的稳定性及残留试验样品的最长贮藏期。

6.1 当残留农药比较稳定时，典型的取样检测间隔应该是0，1，3，6及12个月，但如果样本保存较长时期，如长达2年则采样间隔可延长。如果残留农药降解较快，则可以选择取样检测时间为0，2，4，8和16个星期。如果不知道农药的稳定性情况，则时间间隔应综合上述两种情况选择。

6.2 每个样品的重复样检测结果间差异大于20%，应重新检测这个时间点的样品。

7 添加水平

7.1 当田间试验样品中没有检测出农药残留，或农药残留水平接近检测方法的定量限时，就需要采用空白样品添加试验来进行贮藏稳定性试验。

7.2 样品中农药的添加水平应为 10 倍的各组分分析方法的定量限，以保证在贮藏条件下可以检出农药残留。

7.3 在空白样品中添加目标物时，农药有效成分和/或相关的代谢物为多种化合物时，需要研究每种成分的稳定性，进行独立试验。。不得使用混合标准溶液进行添加，避免掩盖化合物间的转化。

7.4 对不能在当天进行检测的样品提取物，也应有贮藏稳定性数据，以证明其稳定性。

8 分析方法

8.1 用于贮藏稳定性样品的分析方法应该是通用的残留分析方法，如果不是，则需要验证。

8.2 分析方法的适用范围用添加回收率结果来证明。

8.3 稳定性试验需设定质控样品，质控样品为空白样品添加。每次测定取样包括：空白样品1个、质控样品1个、贮藏添加样品2个重复。

8.4 贮藏稳定性样品分析方法应该与残留试验报告中分析方法保持一致。

9 结果

9.1 如果质控样品的回收率符合相关规定，表明本次检测的误差在可接受范围，而贮藏稳定性样本的检测结果显示与添加浓度相比很低，则说明贮藏期间发生了降解；如果质控样品的检测结果和贮藏样品的检测结果均较低，则不能表明发生了降解。

9.2 结果表明残留量变化小于 30%, 则不影响残留数据的使用，若大于 30%, 则说明在此期间的残留数据将受到影响。

9.3 贮藏稳定性试验结果在 30%以内的，通常需要用质控样品的回收率结果对贮藏样品的检

测结果进行校准，而结果大于 30%，则不需要进行校准。

9.4 检测结果应以表格的形式给出，应包含未校正的结果、校准的结果、质控样结果等，详见附件 2。

附件 1用于测定在谷类农产品中农药残留稳定性的作物分类

通过研究有代表性的商品来推断其他同种类农产品的残留稳定性时，必须做出判断。例如，选择单香料或蛇麻草进行含油类商品的研究是不适当的。

商品种类	每个种类包含商品	典型代表性商品
高水含量	仁果 核果 鳞茎蔬菜 果类蔬菜/葫芦 芸苔类蔬菜 叶菜和新鲜香草 茎秆类蔬菜 草料/饲料作物 新鲜豆类蔬菜 根叶和块茎蔬菜 甘蔗 新鲜绿茶 菌类	苹果、梨 杏，樱桃，桃子 鳞茎洋葱 西红柿，胡椒，黄瓜， 花椰菜，球芽甘蓝，卷心菜 生菜，菠菜 韭菜，芹菜，芦笋 小麦和大麦草料，紫花苜蓿 新鲜的有豆荚的豆子，幼山芋，兽疥癣 蚕豆，红花菜豆，矮四季豆 甜菜和饲料甜菜根
高油含量	树生坚果 含油种子 橄榄 鳄梨 啤酒花 可可豆 咖啡豆 香料	胡桃，榛子，栗子 花生油菜，向日葵，棉花，大豆，花生
高蛋白含量	干豆类蔬菜/豆类	野生豆，干蚕豆，干扁豆（黄色，白色/ 藏青色，棕色，有斑的）
高淀粉含量	谷类 根叶和块茎蔬菜的根 淀粉块根农作物	小麦，裸麦和燕麦 甜菜和饲料甜菜的根，胡萝卜 马铃薯，甜马铃薯
高酸含量	柑橘类水果 浆果 葡萄干 奇异果 凤梨 大黄	柠檬，澳洲蜜桔，橘子，橙 草莓，蓝莓，红莓 红醋栗，红葡萄干，白葡萄干

注：上表所列的农产品并不是完整的农产品分类，还可能还有其他农产品未包含在内，申请者如用到其他农产品，应该考虑登记管理部门的相关规定。

附件 2

贮藏稳定性试验报告的要求

贮藏稳定性试验应包括贮藏样品（是否加工品）、检测的化合物、试验设计和贮藏条件（包括冷冻温度、贮藏时间、容器类型、残留量检测方法、设备）、贮藏稳定性试验结果、数据报告、统计结果分析(满意度分析)、质量控制测试（以保证操作方法的有效性）、上述步骤进行的日期的详细描述。其中样品的准备过程（粗切, 匀浆、贮藏前加水或缓冲液）的描述是非常重要的。

在固定的时间点分析多个产品的情况下，每一种产品的回收率数据都应汇总（所有产品、所有分析程序）。结果应表述成绝对含量的形式（ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ），而不是用回收率校正的形式或者百分含量的形式。所有样品的单一回收率及 都应该提供，包括零点时的样品，零点样品与起始回收率是相同的。

1材料

1.1 供试物质

1.1.1 如果使用添加样品，则要描述供试物质（化学名、通用名、CAS名），待测化合物纯度检验（残留物中的所有成分）和标准溶液的制备。

1.1.2 如果使用自然残留样品，在“第一时间”（开始冷冻贮藏稳定性试验的时间）确定所有残留组分的存在和含量。含有自然残留的样品必须尽可能在收获后就进行分析。

1.1.3 对冷冻贮藏稳定性研究中所用的物质提供详尽描述和确认的任何信息。

1.2 被测产品

1.2.1 确认产品，包括农作物、类型、品种、名称。

1.2.2 生长情况、基本描述，如成熟或未成熟、青或熟、鲜或干、产品的大小。

1.2.3 描述贮藏稳定性试验前所有产品的采样过程和所有时间间隔，如预处理、清洗或其他去除农药残留的方法、混匀、二次取样、粉碎和提取。

1.2.4 对农药残留田间试验样品，描述来源、田间试验编号、对照样品或者田间试验样品、编号及标签信息等，这些必须和收获时样品的标记相同或相对应。

2 试验方法

2.1 试验设计

包括测试产品的数量，测试物质的数量、测试浓度和水平的个数、每次每个化合物测试水平的样品重复数、取样间隔及数量。

2.2 测试程序

2.2.1 添加步骤：检验化合物添加过程的详细方法描述。

2.2.2 贮藏条件：温度、光照、容器类型、尺寸、产品的贮藏形式（提取物、浸泡物、其他形式等）、样本大小、重量、贮藏时间等应予以提供。

2.2.3 采样：描述起始时间和其后每隔一定间隔的取样程序。

2.2.4 样品制备（浸泡、提取等）的日期、添加样品或实际农药残留试验样品（起始时间）的样品类型和样品量、取样间隔、贮藏稳定性试验结束时间、残留分析应予以提供。

2.2.5 残留分析方法：以下数据、资料应包括在冷冻贮藏稳定性报告或分析方法的全部细节，作物贮藏稳定性的报告附录。

2.2.5.1 分析方法的标题、名称、日期和来源应当提交。如果在冷冻贮藏稳定性的研究中所采用的分析方法与残留试验使用的一样，可互相参照。

2.2.5.2 残留试验样品或加工产品的残留分析方法的误差讨论，包括来源于试剂、操作程序、仪器、操作参数等的误差。

2.2.5.4 详述检测方法原理和检测步骤，包括提取、净化、衍生化、定性，以及对检测方法所作的修改，化学物质的定性，验证方法所使用的技术等。

2.2.5.5 仪器和操作参数，如生产厂家、型号，检测器类型、色谱柱型号、载气及流速、各部位温度、检测限和定量限，校准程序等应予以提供。

2.2.5.6 需要特别的预防措施来避免安全或健康危害的试剂或程序性步骤，应予以解释。

2.2.5.7 残留水平和回收率的计算方法，应当写在报告中。

2.2.5.8 与分析方法和计算残留结果相关的其他额外信息也应该提供。

3 结果与讨论

3.1 残留结果

原始数据，稀释浓度，峰高/峰面积，的回收率添加步骤，计算公式、标准曲线，样品的残留水平（mg/kg），回收率（%），从起始时间开始的农药降解（如果有）百分率，冷冻贮藏稳定性试验的时间等应提供。

3.2 统计处理

对原始数据进行统计分析。

3.3 其他

与检测结果有关的其他信息。

4结 论

通过考虑测试农产品中被测物质的贮藏稳定性与贮藏时间之间函数关系,并用插补点法以及外推法补充所需要的试验数据,得出结果并讨论。

5 证 明

5.1 试验负责人应提供真实性的证明(包括签名,输入姓名,职称,单位名称,地址,电话号码和日期)。

5.2 提供正式的 GLP 声明(包括签名,打印的姓名,职称,单位名称,地址,电话号码和日期)。

6 表/图

6.1 冷冻贮藏稳定性试验的数据结果表格见附件3。

6.2 相关的图表,数据,流程图等。

7附件

7.1 代表性色谱图。

7.2检测方法和其他引用方法研究材料。除非所有数据都在其他提交的材料之中,在这种情况下,可相互参照。

7.3 在其他章节不适合的任何材料。

附件3

表 某药在某基质中贮藏稳定性数据结果

农产品 名称 (状态)	贮藏 间隔 (月)	贮藏试验样品					质控样品		确证的 贮藏稳 定时期 (天)	残留试验 样品实际 贮藏时期 (天)
		回收率 %				残留量 mg/kg	回收率 %	添加浓度 mg/kg		
		1	2	平均	矫正					
番茄 (均质)										
平均值										
标准偏差 SD										

注：如确证的贮藏稳定性时期为查询结果，则应予以说明。