

# 氨基甲酸酯类农药残留质控样品的制备 与评价-以灭多威为例

吕 欧, 李 涛\*, 王 豆, 袁 磊, 雷会宁, 张 乾

(陕西省食品药品监督检验研究院, 西安 710065)

**摘要: 目的** 建立一种蔬菜冻干粉中氨基甲酸酯类农药残留质控样品的制备方法并对制备技术进行评价。**方法** 以圆白菜为基质, 灭多威为目标物, 采用真空冷冻干燥, 基质添加的方式制备质控样品。采用液相色谱-串联质谱法对质控样品中目标物含量进行测定。通过随机抽样测定以评估样品的均匀性, 通过观察样品 12 个月内目标物检测结果变化以评估样品的稳定性。**结果** 本方法制备的灭多威质控样品均匀性和稳定性良好。蔬菜冻干粉质控样品便于贮藏、运输且在常温下能够长期稳定保存。样品中灭多威的制备值与测得值较好吻合。**结论** 本研究确立了蔬菜冻干粉中灭多威质控样品的制备方法, 所建立的制备技术可以确保质控样品定值结果的准确性, 为氨基甲酸酯类农药残留质控样品制备方法的开发提供技术支持。

**关键词:** 灭多威; 质控样品; 制备与评价; 蔬菜冻干粉

## Preparation and evaluation of quality control samples of carbamate pesticide residues-a case study of methomyl

LV Ou, LI Tao\*, WANG Dou, YUAN Lei, LEI Hui-Ning, ZHANG Qian

(Shanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a preparation method for carbamate pesticide residue quality control samples in vegetable freeze-dried powder, and to evaluate the preparation technology. **Methods** The quality control samples were prepared by using cabbage as substrate and methomyl as the target. Quality control samples were prepared by vacuum freeze-drying and matrix addition. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry was used to determine the content of the target substance in the controlled samples. The homogeneity of the samples was evaluated by random sampling, and the stability of the samples was evaluated by observing the changes in the test results of the objects within 12 months of the samples. **Results** The prepared quality control samples had good homogeneity and stability. It was convenient for the samples to storage and transportation and the concentration level of target in samples, which were stored at room temperature, was stable during the testing time. The measured value of methomyl in prepared quality control samples agreed with the target value of preparation. **Conclusion** This study established the feasibility of the study on the quality control samples of vegetable freeze-dried powder, and the established preparation technology could ensure the accuracy of the fixed value results of the quality control samples, providing technical support for the development of the quality control samples of carbamate pesticide residues.

**KEY WORDS:** methomyl; quality control samples; preparation and evaluation; freeze dried vegetable power

\*通讯作者: 李涛, 副主任药师, 主要研究方向为食品及保健食品检验、食品安全快速检测技术研究。E-mail: westyx@126.com

\*Corresponding author: LI Tao, Associate Chief Pharmacist, Shanxi Institute for Food and Drug Control, No.21, Kejiwu Road, Gaoxin District, Xi'an 710065, China. E-mail: westyx@126.com

## 1 引言

氨基甲酸酯类农药是 20 世纪 50 年代推广应用并迅速发展的一种有机合成杀虫剂, 在农业生产中应用较为普遍。氨基甲酸酯类农药主要通过抑制胆碱酯酶活性起到杀灭农业害虫的作用。由于高毒高残留农药六六六、滴滴涕、甲胺磷等被禁用, 氨基甲酸酯类农药因具有高效、广谱、低毒、分解快、残留少和选择性强的特点, 使用量逐年增加。氨基甲酸酯类农药具有致突变、致畸、致癌作用<sup>[1]</sup>。长期低剂量暴露与人体肿瘤的发生, 不良生殖, 神经及神经行为功能的异常有密切关系<sup>[2]</sup>。环境中存在的农药可经呼吸道、消化道、皮肤粘膜缓慢吸收, 在体内分布于各器官, 从而导致神经处于过度兴奋状态而出现中毒症状<sup>[3]</sup>。由于氨基甲酸酯类农药的不科学使用, 食品安全问题频频发生, 其在蔬菜水果中的农药残留问题引起普遍关注。GB 2763-2016<sup>[4]</sup>对灭多威等多种氨基甲酸酯类农药有严格的限量规定。农药残留检测是食品安全风险监测的重要部分, 蔬菜中农药残留品种复杂, 监测工作异常艰巨。

为保障食品品质、满足市场监管需求, 大批量筛选、现场快速检测分析成为蔬菜中氨基甲酸酯类农药及其代谢物检测的必然发展趋势。基质的存在使得在分析检测时不能简单的采用纯品标准物质来检测校准或进行质量控制, 需要一定带基质的质控样品协助检测才能保证检测结果的准确性或满足要求。蔬菜基质复杂, 农药残留量低, 干扰因素多, 制备以实物为基质, 均匀性与稳定性良好的标准物质对农药残留的检测具有重要意义。目前对氨基甲酸酯类农药残留质控样品的制备技术少有文献研究。本研究以圆白菜为基质研究蔬菜中灭多威质控样品的制备技术, 并检验质控样品的均匀性和稳定性, 以期对蔬菜中灭多威标准物质的研制、氨基甲酸酯类质控样品研制技术开发以及农药残留快速检测等方面提供参考。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器和试剂

灭多威标准品(德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 乙腈、甲醇、无水乙醇(色谱纯, 德国 Merck KgaA 公司); 柠檬酸钠, 氯化钠, 无水硫酸镁(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(N-Propylethylenediamine, PSA)吸附剂, 粒径(40~60 μm)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

QTRAP 5500 超高效液相色谱仪-三重四级杆串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); 冷冻干燥机(德国 CHRIST ALPHA7-2L-Dplns 公司); QS9L-1 粉碎机(佛山市威乐顿机械设备有限公司); B30 搅拌机(广东力丰机械制造有限公司); XL-20B 打粉机(广州市旭郎机械设备有限公司); RS-6B 真空包装机(福建安华机械有限公司); LYNX 4000

冷冻离心机(美国 Thermo Fisher 公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 灭多威质控样品的制备

本研究以蔬菜为基质, 灭多威为目标物, 分析氨基甲酸酯类农药残留质控样品研制程序。

##### (1) 基质的选择

采用市售同一批次的圆白菜, 随机抽取 3 个样品采用 QuEChERS 方法与超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱联用技术对灭多威含量进行检测, 若检测结果小于方法检测限, 该批次样品可作为阳性质控样品与阴性质控样品的基质样品。

##### (2) 基质冷冻干燥

将可作为基质样品的圆白菜进行整理、清洗、沥干表面水分后倒入粉碎机中切成碎片。将切成碎片的基质样品放置在冷冻干燥机的冷冻瓶中进行预冷冻, 每瓶基质样品质量约为 100 g, 冷冻温度-20 °C, 冷冻时间 1 h。将预冷冻好的基质样品放置于冷冻干燥机进行干燥, 干燥时间不少于 48 h。将冷冻干燥后的基质样品转移至打粉机打成粉末。打成粉末的基质样品过 40 目筛, 混合后得到蔬菜冻干粉基质样品。为考察冷冻干燥效果, 随机取 6 份基质样品按照 GB 5009.3-2016《食品中水分的测定》<sup>[5]</sup>中第一法直接干燥法对蔬菜冻干粉中的水分含量进行测定, 确保基质样品水分含量控制在 5%以下。

##### (3) 原料与辅料混合

准确称取一定量的灭多威标准品, 用甲醇溶解, 配成一定浓度的溶液; 将灭多威溶液加入到无水乙醇中, 混合均匀; 将蔬菜冻干粉与含药乙醇倒入搅拌机中进行匀浆, 以 600 r/min 搅拌 5 h 以上; 采用避光阴凉干燥, 干燥过程最高温度不得超过 30 °C。干燥后的样品过 40 目筛, 进行 2 次混合。

生产 1 kg 空白灭多威质控样品的生产处方如表 1 所示:

表 1 空白灭多威质控样品配料表

Table 1 The ingredient list of meidowei quality control samples

| 原辅料名称 | 规格     | 用量     | 备注  |
|-------|--------|--------|-----|
| 灭多威   | 99.9 % | 0.0 mg | 原料  |
| 甲醇    | 色谱级    | 20 mL  | 辅料  |
| 蔬菜冻干粉 | /      | 1 kg   | 辅料  |
| 无水乙醇  | 色谱级    | 5 L    | 润滑剂 |

生产 1 kg 灭多威质控样品(含灭多威 10 mg/kg)的生产处方如表 2 所示。

##### (4) 内包装

内包装采用铝箔袋真空包装, 根据不同用途确定装样量。采用 QuEChERS 方法与超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱联用技术对样品均匀性进行检验, 若样品的均

匀性良好, 即对样品进行分装; 若样品的均匀性未达到要求, 则需对样品再次混合, 直至样品混合均匀。

表 2 灭多威质控样品配料表

Table 2 The ingredient list of methomyl quality control samples

| 原辅料名称 | 规格     | 用量    | 备注  |
|-------|--------|-------|-----|
| 灭多威   | 99.9 % | 12 mg | 原料  |
| 甲醇    | 色谱级    | 20 mL | 辅料  |
| 蔬菜冻干粉 | /      | 1 kg  | 辅料  |
| 无水乙醇  | 色谱级    | 5 L   | 润滑剂 |

### (5) 外包装

外包装采用铝箔袋进行二次抽真空处理, 包装袋标签打印清晰准确。

#### 2.2.2 质控样品中灭多威含量的检测

目前可用于氨基甲酸酯类农药残留检测的方法主要有液相色谱法<sup>[6,7]</sup>、气相色谱法<sup>[8,9]</sup>、液相色谱-质谱联用<sup>[10,11]</sup>、气相色谱-质谱联用<sup>[12,13]</sup>、酶联免疫法<sup>[14]</sup>等。QuEChERS 前处理方法具有高效、安全、耐用等优点, 已被广泛用于蔬菜、水果以及茶叶中农药残留的检测<sup>[15,16]</sup>。本研究对蔬菜冻干粉质控样品加水处理后经乙腈提取, QuEChERS 方法净化, 经超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱检测质控样品中灭多威含量, 并对质控样品的均匀性与稳定性进行评估。

#### (1) 样品前处理

本质控样品加水复溶后使用, 具体方法为: 取蔬菜粉 1 g, 加水 5 mL, 涡旋混匀, 相当于鲜基质 6 g, 根据不同用途确定称样量。质控样品加水处理经乙腈提取后, 加入氯化钠、柠檬酸钠、无水硫酸镁离心分层, 上清液经 PSA、无水硫酸镁净化后, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

#### (2) 色谱条件

色谱柱: Waters HSS T3(100 mm×2.1 mm×2.5 μm); 柱温: 35 °C; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 5 μL; 流动相 A: 0.1%甲酸水溶液; 流动相 B: 0.1%甲酸乙腈溶液; 梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 90%A; 1.0~4.0 min, 90%~10%A; 4.0~4.5 min, 10%A~90%A; 保持 3 min。

#### (3) 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 离子化模式: 正离子模式; 喷雾电压: 3500 V; 离子传输管温度: 350 °C; 鞘气流速: 45 mL/min; 吹扫气流速: 1 mL/min; 扫描方式: 多反应监测; 灭多威的定性离子对、定量离子对及质谱参数见表 3。

#### 2.2.3 质控样品均匀性检验

参照 JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》<sup>[17]</sup>, 随机抽取 10 个样品进行均匀性实验, 每个样品在重复条件下检测 2 次。通过计算组内方差和组间方差判断质控样品均匀性。

表 3 灭多威质谱参数

Table 3 Mass spectrometry parameters of methomyl

| 名称  | 母离子( <i>m/z</i> ) | 子离子( <i>m/z</i> ) | 透镜电压/V | 碰撞能量/eV |
|-----|-------------------|-------------------|--------|---------|
| 灭多威 | 163.2             | 88.1*, 106.1      | 37     | 9, 10   |

注: 带\*为定量离子。

#### 2.2.4 质控样品稳定性检验

参照 GB/T 15000.3-2008<sup>[18]</sup>, 对质控样品的稳定性进行考察。该质控样品为常温保存, 分别于样品分装完后 0、1、2、4、6、8、10、12 个月考察稳定性, 每个时间点随机抽取 2 个样品, 每个样品平行测定 2 次。以 2 瓶样品测定结果的总平均值作为该时间点稳定性检验结果, 以 0 个月均匀性检验结果的总平均值作为该时间点稳定性检验结果。按照 GB/T 15000.3-2008<sup>[18]</sup>数据统计方法, 采用线性回归趋势分析评估灭多威质控样品的稳定性。

## 3 结果与分析

### 3.1 质控样品制备方法的选择

本研究对蔬菜实物加标制备灭多威质控样品进行研究, 结果表明实物样品存在制备过程复杂、耗时、难以保存、运输不便等问题。研究发现冻干食品不仅能够保留新鲜食品原有的活性成分和色香味, 还具有脱水彻底、复水快、质量轻、适合常温长期贮藏和运输等优点<sup>[19]</sup>。真空冷冻干燥是一种先将物料置于共晶点温度以下, 使物料中的水变成固态的冰, 再在真空条件下使物料中的冰直接升华为水蒸气, 从而除去物料中水分的一种干燥方法。在真空冷冻干燥过程中物料预先被冻结, 形成相对稳定的结构, 冰晶升华后物料基本保持原有的形状并在其中产生大量空隙, 因此, 经真空冷冻干燥后的物料具有海绵状多孔结构, 复水性好<sup>[20]</sup>。马荣朝等<sup>[21]</sup>采用热风干燥、真空干燥和真空冷冻干燥对菠菜进行处理, 与热风干燥和真空干燥相比, 真空冷冻干燥处理后菠菜的叶绿素和 VC 损失率最小, 质地最为疏松、复水性和色泽最好。研究发现与热风干燥相比, 甘蓝经真空冷冻干燥处理后, 能较好的保持营养成分, 并且基本保持甘蓝原有的品质, 抗坏血酸含量、叶绿素含量以及色泽、复水率方面都得到较好的结果<sup>[22]</sup>。

采用上述方法制备的灭多威质控样品, 通过真空、避光包装保存, 抑制微生物反应, 有利于质控样品长期稳定保存。随机抽取 6 份质控样品进行水分测定<sup>[5]</sup>, 测定的平均含水量为 3.05%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 2.8%, 见表 4。由此可见, 本方法制备的灭多威质控样品水分含量低, 能够延长其保存期。

### 3.2 质控样品均匀性评估

采用 QuEChERS 方法净化, 经超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱检测质控样品中灭多威含量, 测量结果用

单因素方差分析法统计处理。方差分析的  $F$  统计量小于  $F$  临界值, 即认为样品均匀性良好。统计结果见表 5, 组内自由度为 9, 组内自由度为 10, 查 JJF1343<sup>[17]</sup>附录表 B 得到  $F_{0.05}(9, 10)$  为 3.02, 由表 5 可以看出  $F$  值小于  $F_{0.05}(9, 10)$ , 表明灭多威质控样品组内及组间的均匀性良好, 证明样品间不存在显著性差异, 能满足实际需要。

表 4 水分含量测定结果  
Table 4 The results of moisture content

| 样品编号      | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|-----------|--------|------|------|------|------|------|
| 水分/%      | 3.04   | 3.16 | 2.92 | 2.99 | 3.07 | 3.11 |
| 均值/%      | 3.05   |      |      |      |      |      |
| 标准偏差 (SD) | 0.0857 |      |      |      |      |      |
| 相对标准偏差    | 2.8%   |      |      |      |      |      |

表 5 灭多威均匀性评估结果  
Table 5 Homogeneity assessment results of methomyl

| 样本                | 结果 1<br>(mg/kg) | 结果 2<br>(mg/kg) | 组内平均值<br>(mg/kg) | 总平均值<br>(mg/kg) |
|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 1                 | 9.764           | 9.735           | 9.750            | 9.869           |
| 2                 | 9.790           | 9.676           | 9.733            |                 |
| 3                 | 9.716           | 9.660           | 9.688            |                 |
| 4                 | 9.850           | 9.786           | 9.818            |                 |
| 5                 | 9.727           | 9.645           | 9.686            |                 |
| 6                 | 10.26           | 9.915           | 10.09            |                 |
| 7                 | 10.20           | 10.06           | 10.13            |                 |
| 8                 | 10.11           | 9.724           | 9.917            |                 |
| 9                 | 10.18           | 9.939           | 10.06            |                 |
| 10                | 9.823           | 9.810           | 9.816            |                 |
| 组间方差              | 0.025           |                 |                  |                 |
| 组内方差              | 0.019           |                 |                  |                 |
| $F$               | 1.32            |                 |                  |                 |
| $F_{0.05}(9, 10)$ | 3.02            |                 |                  |                 |

### 3.3 质控样品稳定性考察

参照 JJF1343<sup>[17]</sup>,  $X$  表示稳定性考察时间,  $Y$  表示稳定性考察结果, 则存在  $Y = \beta_0 + \beta_1 X$ 。通过  $t$  检验判断斜率  $\beta_1$  与  $\beta_0$  之间是否存在显著性差异。如果  $|\beta_1|$  小于  $t(\alpha, n-2) \times S(\beta_1)$ , 说明斜率不显著, 证明样品呈稳定性变化趋势; 如果  $|\beta_1|$  大于  $t(\alpha, n-2) \times S(\beta_1)$ , 则证明不稳定。统计结果见表 6, 自由度为 6 时,  $|\beta_1| < t_{0.95,6} \times S(\beta_1)$ , 则斜率  $\beta_1$  是不显著的, 证明在 12 个月内灭多威质控样品稳定性良好。

表 6 灭多威稳定性考察结果  
Table 6 Stability testing results of methomyl

| 时间 /mo.                        | 0  | 1     | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 12    |
|--------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 结果<br>平均值<br>(mg/kg)           | 9.869                                      | 9.805 | 9.837 | 9.757 | 9.814 | 9.721 | 9.693 | 9.835 |
| $\beta_1$                      | -0.00396                                   |       |       |       |       |       |       |       |
| $\beta_0$                      | 9.813                                      |       |       |       |       |       |       |       |
| $S(\beta_1)$                   | 0.0052                                     |       |       |       |       |       |       |       |
| $t_{0.95,6}$                   | 2.48                                       |       |       |       |       |       |       |       |
| $t_{0.95,6} \times S(\beta_1)$ | 0.0129                                     |       |       |       |       |       |       |       |
| 结论                             | $ \beta_1  < t_{0.95,6} \times S(\beta_1)$ |       |       |       |       |       |       |       |

## 4 结论

本文建立了灭多威质控样品的制备程序, 所建立的样品制备技术可用于蔬菜中多种氨基甲酸酯类农药残留质控样品的研制。与蔬菜实物样品相比, 采用真空冷冻干燥和基体添加制备得到的冻干粉样品便于贮藏、运输且在常温下能够长期稳定保存。样品的冻干、真空以及避光保存确保了灭多威质控样品的稳定性。样品中农药残留目标物的制备值与测得值较好吻合, 有利于根据目标值生产所需质控样品。本研究建立的质控样品制备程序在氨基甲酸酯类农药残留质控样品制备方法的开发、实验室能力验证、技术比武以及快速检测领域的过程质量控制、快检产品评价等快速检测领域具有重要意义。

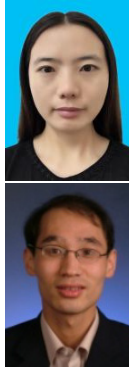
## 参考文献

- [1] 胡洁, 王以燕, 许建宁. 农药致癌性的研究进展[J]. 农药, 2009, 48(10): 708-711, 717.  
Hu J, Wang YY, Xu JN. Research progress of pesticide carcinogenicity [J]. Agric, 2009, 48(10): 708-711, 717.
- [2] 姚新民, 周志俊. 长期接触低剂量有机磷农药对人体健康影响的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2008, 25(4): 409-411.  
Yao XM, Zhou ZJ. Progress of studies on human health impacts of long-term exposure to organophosphorous pesticides [J]. J Environ Occup Med Aug, 2008, 25(4): 409-411.
- [3] 俞发荣, 李登楼. 有机磷农药对人类健康的影响及农药残留检测方法研究进展[J]. 生态科学, 2015, 34(3): 197-203.  
Yu FR, Li DL. A review on effect of organophosphorus pesticide on human health and the detection method of pesticide residue [J]. Ecolo Sci, 2015, 34(3): 197-203.
- [4] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].  
GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [5] GB 5009.3-2016 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S].  
GB 5009.3-2016 National food safety standard-Determination of

- moisture in foods [S].
- [6] 王敏, 李广益, 宋丰江, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中氨基甲酸酯类农药[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(1): 122-125.  
Wang M, Li GY, Song FJ, *et al.* Determination of carbamate pesticides in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. Food Res Dev, 2018, 39(1): 122-125.
- [7] 万凯, 刘家容, 陆莹, 等. 超快速高效液相色谱法测定普通白菜中 16 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 热带农业科学, 2015, 35(7): 57-62, 68.  
Wan K, Liu JR, Lu Y, *et al.* Simultaneous determination of sixteen carbamate pesticide residues in cabbage with ultra fast high performance liquid chromatography [J]. Chin J Tropical Agric, 2015, 35(7): 57-62, 68.
- [8] 雍宗锋, 卢培培. 气相色谱法同时测定食用菌中 7 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(4): 830-832.  
Yong ZF, Lu PP. Simultaneous determination of seven kinds of carbamate pesticide residues in edible fungi by gas chromatography with nitrogen phosphorus detector [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(4): 830-832.
- [9] 宋利军, 刘瑞弘, 李腾根, 等. QuEChERS 提取-气相色谱法测定蔬菜中的 10 种有机磷类和氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(16): 2304-2307.  
Song LJ, Liu RH, Li TG, *et al.* Residues determination of 10 organophosphorus and carbamate pesticides in vegetables by QuEChERS-gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(16): 2304-2307.
- [10] 许文娟, 王振刚, 丁葵英, 等. QuEChERS/液相色谱-串联质谱法测定 5 种蔬菜中 17 种氨基甲酸酯类农药的基质效应研究[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 54-60.  
Xu WJ, Wang ZG, Ding KY, *et al.* Detection of matrix effects of 17 carbamate pesticides in 5 vegetables by QuEChERS/LC-MS/MS method [J]. J Ins Anal, 2017, 36(1): 54-60.
- [11] 李晓东, 赵颖, 杜姗姗, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测蔬菜中 17 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 化学分析计量, 2018, 27(1): 13-17.  
Li XD, Zhao Y, Du SS, *et al.* Determination of 17 kinds of carbamate pesticide residues in vegetables by UPLC-MS/MS [J]. Chem Anal Met, 2018, 27(1): 13-17.
- [12] 宋利军, 付倩, 刘瑞弘, 等. QuEChERS 提取-气相色谱质谱法测定蔬菜中的 21 种有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(15): 2135-2139.  
Song LJ, Fu Q, Liu RH, *et al.* Residues determination of 21 organophosphorus, carbamate and pyrethroid pesticides in vegetables by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(15): 2135-2139.
- [13] 陈冬梅, 张金娥. 基质固相分散-气相色谱质谱联用法测定蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药的残留量[J]. 山东化工, 2018, 47(3): 62-63, 66.  
Chen DM, Zhang JE. Determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables by matrix solid phase dispersive and gas chromatography mass spectrometry [J]. Shandong Chem Ind, 2018, 47(3): 62-63, 66.
- [14] 胡芹芹, 李娜, 张华, 等. ELISA 及电化学法检测蒜头中氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药, 2009, 48(5): 352-354, 359.  
Hu QQ, Li N, Zhang H, *et al.* Determination of carbamate pesticides residues in chinese onion by ELISA and electrochemical method [J]. Agrochemicals, 2009, 48(5): 352-354, 359.
- [15] 达晶, 王钢力, 曹进, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定植物性食品中 30 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(8): 830-837.  
Da J, Wang GL, Cao J, *et al.* Determination of 30 carbamate pesticide residues in vegetative foods by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(8): 830-837.
- [16] 黄优生, 熊华亮, 万偲, 等. 液相色谱串联质谱法同时检测茶叶中 23 种农药残留[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(21): 81-85.  
Huang YS, Xiong HL, Wan S, *et al.* Simultaneous determination of 23 pesticides in tea by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Res Dev, 2014, 35(21): 81-85.
- [17] JJF 1343-2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S]. JJF 1343-2012 General and statistical principles for characterization of reference materials [S].
- [18] GB/T 15000.3-2008 标准样品的工作导则(3)标准样品 定值得一般原则和统计方法[S]. GB/T 15000.3-2008 Directives for the work of reference materials(3)-reference materials-General and Statistical Principles for certification [S].
- [19] 张容鹄, 万祝宁, 何艾, 等. 菠萝蜜真空冷冻干燥工艺的研究[J]. 食品科技, 2012, 37(4): 69-73.  
Wan RH, Wan ZN, He A, *et al.* The vacuum freeze-drying process of jackfruit [J]. Food Sci Technol, 2012, 37(4): 69-73.
- [20] 王画, 杨旭海, 张茜. 绿叶蔬菜干燥技术研究进展[J]. 食品科技, 2017, 42(12): 88-92.  
Wang H, Yang XH, Zhang Q. Research progress in drying technology of green leafy vegetables [J]. Food Sci Technol, 2017, 42(12): 88-92.
- [21] 马荣朝, 秦文, 李素清. 三种干燥方法对蔬菜干制品品质的影响研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 219-223.  
Ma RC, Qin W, Li SQ. Effects of three drying methods on qualities of dried vegetables [J]. Food Sci, 2008, 29(8): 219-223.
- [22] 张莉会, 陈学玲, 俞静芬, 等. 不同加工方式对甘蓝品质的影响[J]. 食品工业, 2017, 38(9): 79-81.  
Zhang LH, Chen XL, Yu JF, *et al.* Effects of different processing methods on cabbage quality [J]. Food Ind, 2017, 38(9): 79-81.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



吕 欧, 硕士研究生, 主要研究方向为食品及保健食品检验。

E-mail: A992878504@163.com

李 涛, 副主任药师, 主要研究方向为食品及保健食品检验、食品安全快速检测技术研究。

E-mail: westyx@126.com