

含多种农药残留的茶叶自然污染基质标准样品的研制

李捷^{1,2}, 连培榕^{1,2}, 柯秋璇^{1,2}, 蔡姗姗^{1,2}, 李飞^{1,2}, 谢白璐^{1,2},
刘昊^{1,2}, 杨方^{1,2*}

(1. 福州海关技术中心, 福州 350001; 2. 福建省检验检疫技术研究重点实验室, 福州 350001)

摘要: 目的 建立基于药物代谢的含多种农药残留的茶叶基质标准物质的研制与定值方法。**方法** 在茶树种植过程中喷施农药, 使药物在茶树中自然代谢, 从而获得有农药残留的自然污染样本, 比较了不同制茶工艺及辐照灭菌对农药残留的影响, 经均质、真空包装及辐照处理, 获得了一批含有多种农药残留的茶叶自然污染样本。**结果** 经均匀性和稳定性检验, 表明样本在最小取样量下的瓶间及瓶内均匀性良好, 室温下可稳定保存至少 60 d。**结论** 所研制的标准样品为自然污染的茶叶, 与日常检测样品基质完全一致, 可应用于相关检测方法的开发、验证和检测结果的质量控制等。

关键词: 茶叶; 多种农药残留; 自然污染; 基质标准样品

Development of tea matrix reference material containing various pesticide residues

LI Jie^{1,2}, LIAN Pei-Rong^{1,2}, KE Qiu-Xuan^{1,2}, CAI Shan-Shan^{1,2}, LI Fei^{1,2}, XIE Bai-Lu^{1,2},
LIU Hao^{1,2}, YANG Fang^{1,2*}

(1. Technology Center of Fuzhou Customs, Fuzhou 350001, China; 2. Fujian Key Laboratory for Technology Research of Inspection and Quarantine, Fuzhou 350001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for preparing and certifying a kind of tea matrix reference material containing various pesticide residues based on the metabolism of pesticides in plants. **Methods** Various pesticides were applied in the process of tea planting to make the pesticides metabolize naturally in the tea trees, so as to obtain the natural contaminated samples with pesticide residues in tea. The effects of different tea making techniques and irradiation sterilization on pesticide residues were compared. After homogenization, vacuum packaging and irradiation treatment, a batch of tea natural contaminated samples containing various pesticide residues were obtained. **Results** The uniformity and stability tests showed that the samples were well uniform between and within bottles at the minimum test size and could be stored stably at room temperature for at least 60 days. **Conclusion** The developed tea matrix reference material is naturally contaminated tea, which is completely consistent with the daily test sample matrix, and can be applied to the development and verification of related test methods and the

基金项目: 国家重点研发专项(2017YFF0211304)、福建省科技项目(2017J0021、2017J01040)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (2017YFF0211304), and Fujian Science and Technology Project (2017J0021, 2017J01040)

*通讯作者: 杨方, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全分析。E-mail: 964890740@qq.com

*Corresponding author: YANG Fang, Ph.D, Chief Technician, Technology Center of Fuzhou Customs, Fuzhou 350001, China. E-mail: 964890740@qq.com

quality control of test results.

KEY WORDS: tea; multi pesticide residues; natural contaminated; matrix reference material

1 引言

标准样品是具有一种或多种足够均匀和很好确定了特性值,用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质^[1]。标准样品的应用十分广泛,尤其在建立分析方法、确定实验准确度与精密性及在检测质量控制中发挥着不可替代的作用,标准样品的质量及供应状况直接影响到检测数据的可靠、可比与国际互认。根据标准样品量值溯源的级别,以及溯源过程中的计量学控制水平即计量学有效性的高低,标准样品可被分为有证标准样品(certified reference material, CRM)和有证标准样品以外的其他标准样品 2 个基本级别^[2]。前者主要用于量值溯源及测量方法确认,包括基准标准样品(primary reference material, PRM),它是由基准方法定值的最高级别的有证标准样品,而后者则包括质控用、工作用标准样品等。

日常分析中使用的标准样品大致可分为校准溶液或纯品标准样品和基质标准样品 2 种,纯品标准样品是分析量值溯源链的最直接组成部分,而基质标准样品则主要用于分析方法的确认和质量控制,并保证食品分析量值溯源链的有效性和不间断性。

食品农产品中的农、兽药残留问题是近年来受到全世界关注的热点问题。各国管理机构均对不同食品农产品中的农、兽药残留设定了最大残留限量(maximum residue limit, MRL),并将之作为国际贸易中的技术性贸易措施之一。近 10 年来,在国家的重视与技术人员的努力下,我国有关残留检测的分析技术得到了迅猛发展。在农药与兽药残留分析中,样品基质涉及到各种动、植物及加工食品。分析基质本身的差别使得在分析过程中不能简单地采用传统的纯品标准样品来校准或进行质量控制,需要建立纯品标准样品与基质标准样品两类标准样品以满足要求,包括证明检测工作与所要求的标准操作程序相符或参加能力验证中、校准仪器、用于质量控制、解决分析中遇到的问题以及保证结果的准确等^[3]。

化学分析的“可溯源性”是近年来的焦点,世界各国均十分重视基质标准样品的研究,近年来发表了多篇关于基质标准样品研制的文献^[4-6]。茶叶是我国的优势产业,茶叶中农药残留问题一直是人们关心的重点问题。近年来,有关茶叶中农药残留的检测方法不断被开发,对保障茶叶安全、促进茶叶贸易起了关键作用。茶叶基质复杂,对检测结果的质量控制十分重要,已有茶叶基质中单一农药残留基质标准样品研制的报道^[7]。随着多残留检

测方法的应用推广,实验室越来越多的呈现出对多残留标准物质的需求。本研究通过在茶树种植过程中施用农药,使农药在茶叶中代谢,获得了自然污染样本,采集施药后的茶树鲜叶制成成品茶,考察了不同制茶工艺及辐照处理对茶叶中农残含量的影响,开展了均匀性与稳定性试验,及定值和不确定度评估,研制了含有 13 种农药残留的茶叶自然污染基体标准样品。该样品与日常检测样品完全一致,均匀稳定、适用性强、传递方便,可用于相关检测分析的质量控制。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

Agilent 1200 HPLC/6460 MS 液相色谱/串联质谱仪[带电喷雾电离(ESI)源]、Agilent 6890N/5973i 气相色谱/质谱联用仪(美国安捷伦公司); T 10 basic ULTRA-TURRAX 均质器、VORTEX4 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); TDL-5-A 离心机(上海安亭科学仪器厂); R206B 旋转蒸发系统(上海申生科技有限公司)。

乙腈、乙酸乙酯、正己烷(色谱纯,德国 Meck 公司); 氯化钠(分析纯,国药集团); PSASPE 小柱、石墨化炭黑 SPE 小柱(美国 Supleco 公司)。

噁霉胺、莠灭净、甲霜灵、氟环唑、啶酰菌胺、敌草胺、三唑酮、乙草胺、烯唑醇、茚菌酯、联苯菊酯、哒螨灵、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯等农药标准品(单标, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家标准物质中心),以甲醇配制成浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。

施用农药均为市售农药,噁霉胺、三唑酮、烯唑醇(100 g/瓶,北京中保北京中保绿农业科技集团有限公司); 乙草胺(100 g/瓶,山东侨昌现代农业有限公司); 甲霜灵(100 g/瓶,江苏宝灵化工股份有限公司); 莠灭净(100 g/瓶,长兴第一化工有限公司); 敌草胺(100 g/瓶,江苏快达农化股份有限公司); 茚菌酯(100 g/瓶,德国拜耳公司); 联苯菊酯(100 g/瓶,湖南大方农化有限公司); 氟环唑、啶酰菌胺(100 g/瓶,巴斯夫股份公司); 哒螨灵(100 g/瓶,惠州中迅农资有限公司); 硫丹(100 g/瓶,山东京博农化科技股份有限公司)。

2.2 试验方法

2.2.1 含农药残留的茶叶样本的获取

以茶树种植过程中施用农药的方式获取含农药残留的茶叶样本。田间试验场所位于福建福州北部某茶园,平均海拔 1100 m,供试茶场种植的茶树为扦插苗,品种为福

安大白与福银六号混种, 树龄均 5 年, 供试茶树 25 d 内未施药、施肥。试验田共 2.2 亩, 其中 0.2 亩为空白试验区, 与施药区间隔 15 m。空白区于施药前 1 d 采摘茶叶作为空白对照样品。施药田共 2 亩, 分为 10 个区, 采样间隔时间为 1、2、3、5、7、10、15、20、25、30 d, 每次采 1 个区域, 不重复采样。

施药浓度与用量根据每种农药的标识配制与施用。

2.2.2 成品茶样品的制作

分别模拟绿茶、红茶及乌龙茶的制作工艺, 具体如下:

绿茶: 茶树鲜叶于 230~250 °C 下烘烤 3 min 杀青, 室温下于揉捻机中揉捻 1 h, 取出置于 110 °C 环境中干燥约 4 h, 期间翻动使其受热均匀。

红茶: 茶树鲜叶于室外阳光充足处摊晒 12 h 使其自然萎凋, 置于揉捻机中揉捻 2 h 后于 25~30 °C 环境中发酵约 5 h, 取出于 110 °C 环境中干燥约 4 h, 期间翻动使其受热均匀。

乌龙茶: 茶树鲜叶于室外阳光充足处摊晒 12 h 使其自然萎凋, 置于摇青机中室温摇青 3 h 后于 260~290 °C 下烘烤 3 min 杀青, 揉捻机中揉捻 1 h 后于 110 °C 环境中干燥约 4 h, 期间翻动使其受热均匀。

将上述制得的毛茶粉碎, 充分混匀过 100 目筛, 复合膜真空包装, 每袋约 5 g。

2.2.3 辐照处理

预试验以确定有效灭菌的辐照剂量以及验证辐照是否会对目标化合物产生降解为目的, 采用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照对包装好的茶样进行辐照处理。取 15 份独立包装样本, 分别以 1、3、5、7、9 kGy 的辐照剂量进行辐照, 每种辐照剂量 3 个样本。对辐照前后的样本取样进行微生物检测以评价灭菌和包装防菌效果。以预实验结果为基础, 采用 9 kGy 的辐照剂量, 对茶样进行 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照灭菌。

2.2.4 样品检测

α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯的检测方法参照 GB/T 23204-2008《茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱/质谱法》^[8]采用气相色谱/质谱法检测, 除另有说明, 硫丹为 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯之和; 其余化合物参照 GB/T 23205-2008《茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱/串联质谱法》^[9]采用液相色谱-质谱/质谱法检测, 本研究所有检测的取样量均为 1 g。

2.2.5 均匀性与稳定性检验

随机抽取 10 份独立包装样品, 以每个样品 3 次重复测试数据为 1 组, 每种化合物共 10 组 30 个数据, 采用单因素方差分析法(F -检验)检验样品的均匀性。

稳定性检验分为长期稳定性和短期稳定性进行, 长期稳定性共进行 60 d, 分别在 0、5、10、20、30、60 d 取样 1 次, 每个样品重复检测 3 次, 以平均值作为检测结果。利用 F -检验法对检测结果的均匀性进行评价。

2.2.6 定值与不确定度评估

本批样品定值采用不同日期重复测定结果的平均值进行定值, 检测分 3 日进行, 每日抽取 1 个样品重复测定 10 次。特性值不确定度 U_{CRM} 的评定参照 GB/T 15000.3-2008《标准样品定值的一般原则和统计方法》^[10], 通过测定值标准不确定度 u_{char} 、瓶间标准不确定度 u_{bb} 、稳定性标准不确定度 u_{ts} 的合成并扩展(包含因子 $k=2$)而得。

3 结果与分析

3.1 采摘时间对茶叶中农药残留含量的影响

对第 1、2、3、5、7、10、15、20、25、30 d 采集的 10 个日期茶叶污染样品测定农药含量, 以采集日期为横坐标, 农药含量(mg/kg)为纵坐标, 绘制农药降解曲线(图 1)。由图 1 可知, 尽管农药性质不同, 施药后短时间内浓度差异较大, 且在茶树中的降解受天气变化的影响, 但每种农药的降解趋势基本一致, 约在第 15 d 后达到降解的相对平衡。

3.2 制茶工艺的影响

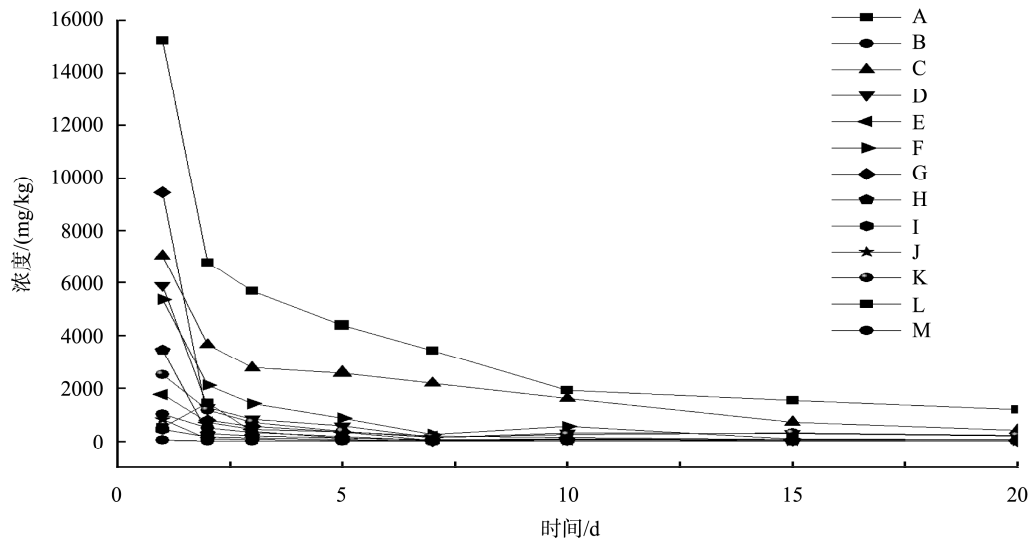
根据茶叶的发酵程度可将各类茶叶大致分为不发酵茶(绿茶)、半发酵茶(乌龙茶)和发酵茶(红茶)等。但由于制茶工艺多样、茶树品种各异、种植条件不一, 即便是同一类茶, 制得的成茶在品质、风味、口感等方面也有较大差别。基于此, 本研究仅根据最基本的制茶工序处理鲜叶, 旨在初步了解加工工艺对农药残留的影响。

由图 2 可知, 加工方式对样本中的农药残留有一定影响, 三唑类农药三唑酮、烯唑醇与氟环唑在红茶中含量普遍较高, 而酰胺类农药乙草胺、甲霜灵、敌草胺、啶酰菌胺在绿茶中含量较高。硫丹代谢物硫丹硫酸酯在乌龙茶中含量较高, 而硫丹的 2 种异构体 α -硫丹和 β -硫丹在红茶中的含量较高。

3.3 辐照处理对茶叶中农药残留的影响

微生物普遍存在于自然界中, 茶叶也不例外。虽然在本研究中茶叶经过干燥处理, 杀死了大多数的微生物, 但由于茶叶中含有一定水分, 且茶叶易吸潮, 当水分含量增大, 易滋生微生物, 改变茶叶品质。此外, 部分微生物可加速农药降解。对本研究来说, 需要制成的自然污染样本在较长时间内保持稳定, 辐照处理是其中一种较好的方法。

本研究选择了 1、3、5、7、9 kGy 的辐照剂量对茶叶进行辐照处理, 为验证辐照处理杀灭细菌的效果, 分别采用 GB 4789.2-2016《食品安全国家标准 食品微生物检验 菌落总数测定》^[11]、GB 4789.3-2016《食品安全国家标准 食品微生物检验 大肠菌群计数》^[12]和 GB 4789.15-2016《食品安全国家标准 食品微生物检验 霉菌和酵母菌计数》^[13]对辐照前后的样本进行验证。结果表明, 经 9 kGy 剂量辐照处理可有效杀灭微生物(表 1)。



注: A~M 分别为: 啉霉胺、乙草胺、莠灭净、甲霜灵、三唑酮、敌草胺、烯啶醇、氟环唑、肟菌酯、联苯菊酯、吡蚜灵、啉酰菌胺、硫丹。

图 1 农药在茶叶中的降解曲线

Fig.1 Changes of residues in tea after pesticides application

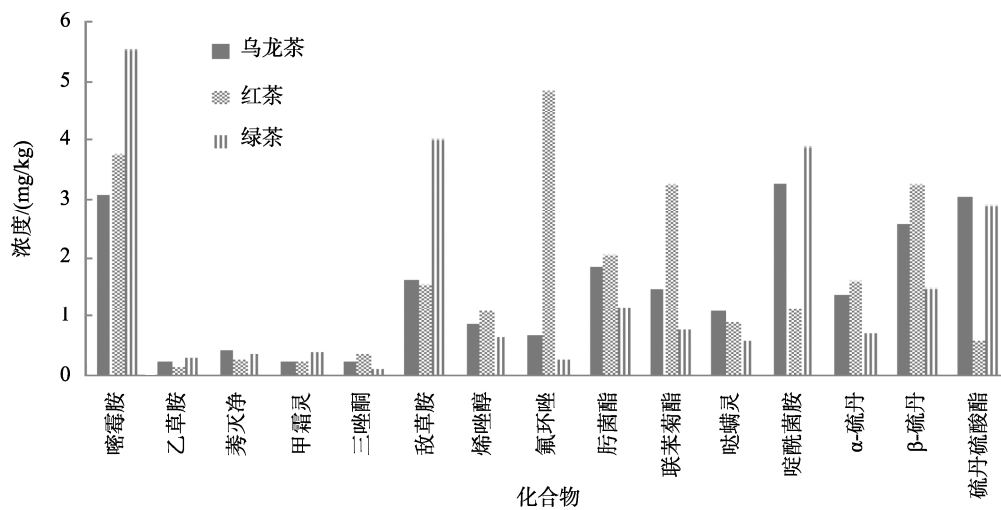


图 2 不同制茶工艺对茶叶中农药残留含量的影响(n=6)

Fig.2 Effects of different tea-making technology on pesticide residues in tea (n=6)

表 1 辐照前后样品中微生物含量比较
Table 1 Comparison of microbial contents in samples before and after irradiation

茶种	菌落总数/(CFU/g)		大肠菌群/(MPN/100 g)		霉菌和酵母菌/(CFU/g)	
	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后
乌龙茶	689	0	阴性	阴性	183	0
红茶	736	0	阴性	阴性	298	0
绿茶	910	0	阴性	阴性	540	0

伍玲等^[14]报道较高剂量辐照处理可降解茶叶中农药残留含量, 本研究辐照处理的目的在于杀灭茶叶中微生物, 使茶叶在合适的时间内保持稳定。因此, 本研究选用较低剂量进行了辐照处理试验, 以期能在充分杀灭微生物的前提下保证农药残留不发生明显变化。选择 9 kGy 剂量辐照茶叶, 与未经辐照的茶叶检测结果相比, 3 种茶叶中农药残留浓度均未发生显著变化, 说明所选择的辐照剂量对样品中的农药残留未产生影响(表 2)。

3.4 均匀性检验

本研究共制得含有 13 种农药残留的茶叶样本 500 包, 每包约 5 g, 均含有 13 种有效农药残留。利用计算机产生

随机数的方式, 随机抽取 10 份独立包装样品, 按 2.2.4 进行样品前处理及测定。为保证测量结果的稳定可靠, 均匀性检验的所有测量由同一检测人员进行, 在测定过程中严格按照标准方法操作, 设备及实验器具均经校准, 测量精密度均在定值精度之内, 采用单因素方差分析法(*F*-检验)检验样品的均匀性, 结果如表 3 所示。*F* 临界值的计算公式为 $F = \frac{MS_{\text{组间}}}{MS_{\text{组内}}}$, 组间自由度为 9, 组内自由度为

20, $F_{0.05}(9, 20)$ 的值为 2.393, 由表 3 可以看出, 13 种化合物 *F* 值均小于 $F_{0.05}(9, 20)$ 表明显著水平 $\alpha=0.05$ 时, 其结果均未见显著差异, 从而可以判定所研制的自然基体标准物质是均匀的。

表 2 辐照前后茶叶中农药残留含量比较(mg/kg)
Table 2 Comparison of pesticide residues in tea before and after irradiation (mg/kg)

化合物	乌龙茶		红茶		绿茶	
	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后
嘧霉胺	3.08	3.02	3.78	3.69	5.55	5.47
乙草胺	0.23	0.22	0.18	0.18	0.34	0.33
莠灭净	0.33	0.35	0.32	0.28	0.48	0.46
甲霜灵	0.23	0.24	0.28	0.28	0.43	0.39
三唑酮	0.23	0.24	0.40	0.40	0.14	0.13
敌草胺	1.63	1.63	1.58	1.55	4.01	3.95
烯唑醇	0.86	0.85	1.14	1.08	0.70	0.61
氟环唑	2.24	2.18	2.61	2.53	1.46	1.35
肟菌酯	1.85	1.84	1.84	1.93	1.18	1.16
联苯菊酯	1.49	1.47	1.50	1.49	0.81	0.72
哒螨灵	1.09	1.05	1.23	1.11	0.60	0.53
啶酰菌胺	3.63	3.47	5.66	5.73	3.92	3.20
硫丹	6.99	6.93	7.94	7.41	4.65	4.33

表 3 均匀性检验结果(mg/kg)
Table 3 Homogeneity test results (mg/kg)

化合物	嘧霉胺	乙草胺	莠灭净	甲霜灵	三唑酮	敌草胺	烯唑醇	氟环唑	肟菌酯	联苯菊酯	哒螨灵	啶酰菌胺	硫丹
MS ¹⁾	0.6511	0.0063	0.2379	0.0151	0.0746	0.0096	0.0064	0.0611	0.0093	0.6383	0.0023	0.0021	0.3182
MS ²⁾	0.2870	0.0028	0.1045	0.0067	0.0330	0.0042	0.0027	0.0263	0.0040	0.2736	0.0010	0.0009	0.1407
平均值	4.45	0.155	1.46	0.367	1.02	0.288	0.446	1.28	0.644	2.62	0.112	0.311	2.070
F 值	2.269	2.304	2.268	2.266	2.264	2.268	2.322	2.323	2.311	2.337	2.322	2.292	2.261

注: MS¹⁾: 组间均方 Between groups mean square; MS²⁾: 组内均方。

3.5 稳定性检验

本批样品的稳定性实验设计为经典稳定性研究,即同时制备的样品在相同条件下随着时间的推移进行测量。实验设计和计算过程参照 GB 15000.3-2008“标准样品工作导则(3) 标准样品 定值的一般原则和统计方法”进行,采用 F 检验法检验一元线性回归模型的显著性。稳定性试验进行了 60 d,分别在 0、5、10、20、30、60 d 取样检测。在第 30 d 时样品模拟运输条件,置于-20 °C 冰柜中放置 30 d 后,再于室温下放置 30 d 测定。抽取 3 个独立包装的样本,每个样本重复测试 3 次,共 9 个数据,以平均值作为检测结果,由表 4 可以看出,当置信水平为 95%时, $F_{0.05}(5, 12)$ 值为 4.682, 13 种化合物以上各化合物计算所得 F 值均小于 $F_{0.05}(5, 12)$, 说明所研制的自然基体标准物质在 60 d 是稳定的。

3.6 定值和不确定度评估

本批标准品的定值为不同时间重复测定的平均值。检测数据经柯克伦检验及格拉布斯检验,所有单元的数据均可保留并参与最终定值。

特性值不确定度 U_{CRM} 的评定参照 GB/T 15000.3-2008,由于本批次标准品的不确定度来源由 3 部分组成:测定值标准不确定度 u_{char} 、瓶间标准不确定度 u_{bb} 、稳定性标准不确定度 u_{lts} ,即特性值不确定度 $U_{CRM} = k\sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2}$ ($k=2$)。

本批标准品的最终定值与不确定度见表 5。

4 结 论

本研究以茶叶种植过程中喷施农药、经模拟加工后获得含有多种农药残留的茶叶样本,经均匀性与稳定性检验,并进行了定值与不确定度评估,研制成功的标准样品与实验室日常检测的样品基体完全一致。已作为质量控制样品进行茶叶中农药残留检测时的过程质量控制与方法验证。试验结果证明该样本均匀性好、稳定性好、易于保存、使用方便,取样量及提取、净化方法与日常分析样本相同,不同时间、不同环境温度与不同检测人员所得到的检测数据可靠准确,可在检测工作中作为质量控制手段使用,具有很好的应用与推广价值。

表 4 稳定性检验结果(mg/kg)
Table 4 Stability test results (mg/kg)

化合物	嘧霉胺	乙草胺	莠灭净	甲霜灵	三唑酮	敌草胺	烯唑醇	氟环唑	肟菌酯	联苯菊酯	哒螨灵	啶酰菌胺	硫丹
0 d	4.43	0.171	1.60	0.374	0.99	0.278	0.45	1.27	0.653	2.59	0.114	0.316	2.05
5 d	4.50	0.147	1.48	0.380	1.04	0.294	0.44	1.29	0.664	2.66	0.094	0.311	2.28
10 d	4.45	0.167	1.46	0.361	1.02	0.261	0.50	1.29	0.636	2.74	0.119	0.319	1.95
20 d	4.59	0.161	1.50	0.354	1.19	0.304	0.42	1.29	0.645	2.81	0.113	0.291	2.29
30 d	4.49	0.148	1.37	0.363	1.01	0.295	0.45	1.34	0.641	2.26	0.106	0.304	1.75
60 d	4.34	0.146	1.46	0.355	1.02	0.297	0.44	1.31	0.635	2.60	0.117	0.313	2.01
MS ³⁾	0.6666	0.0070	0.2570	0.0147	0.0832	0.0094	0.0064	0.0530	0.0083	0.4145	0.0028	0.0025	0.3736
MS ⁴⁾	0.2687	0.0028	0.1000	0.0060	0.0282	0.0036	0.0018	0.0213	0.0033	0.1594	0.0010	0.0009	0.1030
F	2.481	2.530	2.571	2.454	2.951	2.608	3.560	2.485	2.512	2.600	2.645	2.739	3.627

注: MS³⁾: 回归分析的均方; MS⁴⁾: 均方残差。

表 5 定值与不确定度评估(mg/kg)
Table 5 Fixed value and uncertainty evaluation (mg/kg)

化合物	嘧霉胺	乙草胺	莠灭净	甲霜灵	三唑酮	敌草胺	烯唑醇	氟环唑	肟菌酯	联苯菊酯	哒螨灵	啶酰菌胺	硫丹
定值	4.32	0.161	1.50	0.363	1.06	0.295	0.460	1.28	0.653	2.68	0.116	0.308	2.02
u_{char}	0.1452	0.0126	0.0862	0.0305	0.0784	0.0254	0.0243	0.0479	0.0331	0.0902	0.0075	0.0097	0.0398
u_{bb}	0.1421	0.0140	0.0859	0.0217	0.0481	0.0173	0.0140	0.0435	0.0170	0.1408	0.0085	0.0080	0.0994
u_{lts}	0.0831	0.0110	0.0744	0.0104	0.0728	0.0158	0.0268	0.0240	0.0111	0.1912	0.0092	0.0101	0.2058
U_{CRM}	0.439	0.043	0.285	0.077	0.234	0.069	0.0776	0.1381	0.077	0.507	0.029	0.032	0.464

参考文献

- [1] 全浩, 韩永志. 标准样品及其应用技术(第二版)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
Quan H, Han YZ. Technical standard and its application (2nd Ed) [M]. Beijing: China Standard Press, 2002.
- [2] 卢晓华. 标准物质的溯源性与分级[J]. 中国计量, 2007, 7: 39-41.
Lu XH. Traceability and classification of reference materials [J]. Chin Metrol, 2007, 7: 39-41.
- [3] Jenks PJ, Rucinski RD, Jerzak H. Commercial approaches to the certification of reference materials for environmental analysis [J]. Spectro Eur, 2001, 13: 10-20.
- [4] Narukawa T, Chiba K, Kuroiwa T, *et al.* Preparation and certification of arsenobetaine reference material NMJJ CRM 7901-a [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 389: 661-666.
- [5] Sharpless KE, Lindstrom RM, Nelson BC, *et al.* Preparation and characterization of standard reference material 1849 infant/adult nutritional formula [J]. J AOAC Int, 2010, 93(4): 1262-1274.
- [6] Kielbasa A, Gadzala-Kopciuch R, Buszewski B. Reference materials: Significance, general requirements, and demand [J]. Crit Rev Anal Chem, 2016, 46(3): 224-235.
- [7] 余孔捷, 杨方, 黄杰, 等. 茶叶中联苯菊酯残留自然基质标准样品的研制[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 317-320.
Yu KJ, Yang F, Huang J, *et al.* Preparation of natural matrix standard sample of bifenthrin residue in tea [J]. Food Sci, 2013, 34(8): 317-320.
- [8] GB/T 23204-2008 茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱/质谱法[S].
GB/T 23204-2008 Determination of 519 pesticides and related chemicals residues in tea-Gas chromatography/mass spectrometry [S].
- [9] GB/T 23205-2008 茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱/串联质谱法[S].
GB/T 23205-2008 Determination of 448 pesticide and related chemicals residues in tea-Liquid chromatography/tandem mass spectrometry [S].
- [10] GB/T 15000.3-2008 标准样品定值的一般原则和统计方法[S].
GB/T 15000.3-2008 General principles and statistical methods for the determination of reference materials [S].
- [11] GB 4789.2-2016 食品安全国家标准 食品微生物检验 菌落总数测定[S].
GB 4789.2-2016 National food safety standard-Microbiological examination of food-Determination of total bacterial count [S].
- [12] GB 4789.3-2016 食品安全国家标准 食品微生物检验 大肠菌群计数[S].
GB 4789.3-2016 National food safety standard-Microbiological examination of food-Coliform count [S].
- [13] GB 4789.15-2016 食品安全国家标准 食品微生物检验 霉菌和酵母菌计数[S].
GB 4789.15-2016 National food safety standard-Microbiological examination of food-Mold and yeast count [S].
- [14] 伍玲, 陈春, 陈浩, 等. 辐照对茶叶中菊酯类农药的降解及品质影响研究[J]. 西南农业学报, 2010, 33(4): 1121-1124.
Wu L, Chen C, Chen H, *et al.* Effects of irradiation on degradation and quality of pyrethroids in tea [J]. Southwest Agric J, 2010, 33(4): 1121-1124.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



李 捷, 高级工程师, 主要研究方向为食品理化分析。
E-mail: 103727281@qq.com



杨 方, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全分析。
E-mail: 964890740@qq.com