

芹菜中 7 种农药及其代谢物基体标准物质的制备

王璐*, 彭 祎, 何沛桥, 史小萌, 王 策, 刘潇威

(农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室/农业农村部环境保护科研监测所/
国家农业检测基准实验室, 天津 300191)

摘 要: **目的** 制备芹菜中 7 种农药及其代谢物基体标准物质。**方法** 将空白芹菜样品粉碎、冷冻干燥制成干粉后, 与农药标准溶液混匀, 搅拌挥发干后制得基体标准物质, 经均匀性和稳定性检测, 由 8 家实验室联合定值, 并进行不确定度评估。**结果** 基体标准物质中 7 种农药及其代谢物的特性值为 0.497 ~ 0.502 mg/kg, 扩展不确定度为 0.0063 ~ 0.0110 mg/kg, 均匀性良好, 可稳定保存至少 12 周。**结论** 通过该方法制备的基体标准物质均匀性和稳定性良好, 定值结果可靠, 可用于检测过程的质量控制、检测方法开发、实验室能力验证等领域。

关键词: 农药残留; 基体标准物质; 农产品; 制备方法

Preparation of 7 pesticides and their metabolites matrix reference materials in celery

WANG Lu*, PENG Yi, HE Pei-Qiao, SHI Xiao-Meng, WANG Ce, LIU Xiao-Wei

(Key Laboratory of Environmental Factor Control for Agro-product Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/National Reference Laboratory for Agricultural Testing P.R. China, Tianjin 300191, China)

ABSTRACT: Objective To prepare 7 pesticides and their metabolites matrix reference materials in celery. **Methods** Blank celery samples were homogenized and freeze-dried to obtain dry powder into which pesticide standard solutions were fortified and thoroughly mixed. Finally, matrix reference materials were obtained after solvent evaporation. After homogeneity and stability studies, coordinated values were determined by 8 laboratories, and the uncertainty was evaluated. **Results** The characteristic value of the reference material were 0.497–0.502 mg/kg, the value of the expanded uncertainty were 0.0063–0.0110 mg/kg, the homogeneity was good and the stability was more than 12 weeks. **Conclusion** The matrix reference material prepared by this method has good homogeneity and stability, which can be used in the quality control of testing processes, the development of testing method and laboratory proficiency testing, etc.

KEY WORDS: pesticides residue; matrix reference material; farm products; preparation method

基金项目: 科技部国家科技支撑计划项目(2015BAK45B01)

Fund: Supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAK45B01)

*通讯作者: 王璐, 高级工程师, 主要研究方向为农业环境及农产品中有机污染物检测与安全控制标准技术研究。E-mail: wanglu@caas.cn

*Corresponding author: WANG Lu, Senior Engineer, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, No. 31, Fukang Road, Nankai District, Tianjin 300191, China. E-mail: wanglu@caas.cn

1 引言

农药是重要的农业生产资料, 对防病治虫、促进粮食和农业稳产高产至关重要。近年来, 由于农药不合理使用等原因造成的环境风险及农产品质量安全问题受到全社会的广泛关注^[1,2]。国家为加强农产品质量安全监管, 先后颁布了《农产品质量安全法》《食品安全法》, 并通过 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[3]的颁布实施, 规定了 483 种农药在食品中的 7107 项最大允许残留限量。

标准物质(reference material, RM)是具有足够均匀和稳定的特定特性的物质, 其特性适用于测量或标称特性检查中的预期用途^[4], 对有效保证检测数据的真实性、准确性和可比性起到了关键作用。色谱质谱联用技术具有分辨率和灵敏度高、检测结果权威性强等特点, 农药残留检测分析过程中使用非常广泛, 但在实际应用中其正确度和精密度较易受到基质效应的影响^[5], 而基体标准物质作为具有实际样品特性的标准物质, 用于仪器分析方法的确认和检测过程质量控制, 可在一定程度上降低检测过程中基质效应的影响, 与纯度或溶液标准物质配合使用, 更可有效提高检测结果的准确度^[6,7]。

截至目前, 我国共有农药相关标准物质 1823 种, 包含 15 种基体标准物质, 涉及土壤、底泥、烤烟、茶叶和浓缩果汁等基体, 而在蔬菜、水果、粮食等大宗农产品领域仍是空缺。由于蔬菜冻干粉具有复溶后理化性状与鲜样一致的特点^[8], 且均匀性更好、更易于贮存运输的优点, 因此本研究拟探讨采用人为添加方式制备蔬菜冻干粉基体标准物质的可行性, 建立一套科学简便的蔬菜基体中农药残留标准物质的制备方法, 制备芹菜中 7 种农药及其代谢物基体标准物质用于检测方法的开发、检测过程的质量控制、实验室能力验证、实验室间比对等多个领域, 以期明确基体标准物质在降低基质效应对农药多残留检测的影响、提升检测结果的准确度与精密度方面的意义和作用, 为国内蔬菜基体农药残留标准物质研究提供参考。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

WatersXEVO TQ 高效液相色谱串联质谱仪(美国 Waters 公司); 本立 SiO-6512 QuEChERS 自动样品制备系统(北京本立科技有限公司); Blixer 3 食物料理机(法国 Robot coupe 公司); CHRIST ALPHA 1-4 LD 冷冻干燥机(德国 CHRIST 公司); Sartorius Quintix 224-1CN 电子分析天平(美国 Sartorius 公司); FV 64 全自动氮吹仪(广州得泰仪器公司)。

乙腈、丙酮、乙酸乙酯(色谱纯, 美国 Fisher 公司);

QuEChERS 整合管+试剂包(北京本立科技有限公司); 7 种农药及其代谢物国家二级标准物质[1000 mg/L, 农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)]。

2.2 实验方法

2.2.1 基体标准物质制备流程

本研究建立了采用基体干粉定量添加制备芹菜中 7 种农药及其代谢物基体标准物质的方法, 流程见图 1。

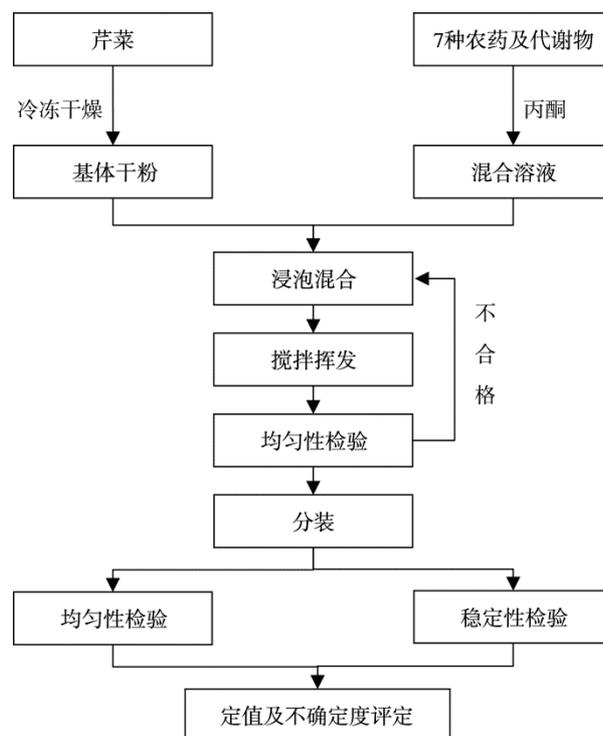


图 1 基体标准物质制备工艺流程图

Fig.1 Matrix reference material preparation process flow chart

(1) 基体样品的选择

通过查阅文献^[5,9], 发现芹菜较适于在色谱质谱联用中作为基质匹配农产品, 因此本研究选用芹菜作为基体样品。选择我国蔬菜种植过程中禁止使用和质量安全监管过程中常检的甲胺磷、多菌灵等 7 种农药及其代谢物作为基体标准物质的特征目标物(表 1)。由于新鲜蔬菜匀浆后体积庞大, 且需要冷冻条件保存, 不适于大量生产和长途运输, 而采用蔬菜干粉作为基体制备标准物质, 制备过程简便, 更易于保存和运输, 且加水复溶后样品状态与匀浆样品一致。

芹菜为自行种植的空白样品, 种植过程中未使用农药。

表 1 7 种农药及其代谢物信息

Table 1 Information of 7 kinds of pesticides and metabolites

| 中文名称 | 英文名称 | CAS 号 | 分子式 |
|--------|----------------------|-------------|---|
| 阿维菌素 | abamectin | 71751-41-2 | C ₄₉ H ₇₄ O ₁₄ |
| 吡虫啉 | imidacloprid | 138261-41-3 | C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂ |
| 毒死蜱 | chlorpyrifos | 2921-88-2 | C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS |
| 多菌灵 | carbendazim | 10605-21-7 | C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ |
| 甲胺磷 | methamidophos | 10265-92-6 | C ₂ H ₈ NO ₂ PS |
| 克百威 | carbofuran | 1563-66-2 | C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ |
| 三羟基克百威 | 3-hydroxy carbofuran | 16655-82-6 | C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ |
| 氧乐果 | omethoate | 1113-02-6 | C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS |

(2)空白基体样品的制备

将新鲜芹菜样品使用食物料理机进行均质后,在-70℃条件下进行 24 h 预冷冻。将预冷冻后的样品放入冷冻干燥机进行干燥处理,冻干条件为:温度-40℃,真空压力 0.08 Mpa,2 kg 样品处理时间 48 h。冻干后基体样品含水量在 5%以下。

冻干后的基体样品使用食物料理机进行二次粉碎均质后备用。

(3)浸泡混合

将 7 种农药及其代谢物使用丙酮配制成 0.25 mg/L 混合标准溶液后,按照“样品(质量)+标液(体积)=1+2”的比例,准确称取 2 kg 空白基体样品,加入 4 L 混合标准溶液,将基体样品充分浸没后,充分搅拌均匀后浸泡 30 min,于通风橱内搅拌样品至溶剂完全挥发,基体样品恢复冻干粉状态。

(4)均匀性检验与分装

将制备好的基体标准物质在不同部位抽取 15 个样品,采用液相色谱串联质谱仪对样品中 7 种农药及其代谢物的含量进行检测,每个样品平行测定 3 次,采用 JJF 1343-2012^[10]标准中规定的均匀性评估方法—单因素方差分析法进行数据统计分析,确定样品是否均匀。确定样品

均匀性良好后,采用密封顶空瓶包装,每瓶 10 g,-18℃条件下冷冻保存,制备总数 195 瓶。

2.2.2 基体标准物质中 7 种农药及其代谢物含量的测定

(1)样品前处理

参照 GB 23200.113-2018 标准方法中的 QuEChERS 前处理方法进行样品提取和净化^[11]。称取 1 g 样品于 QuEChERS 整合管中,加 9 mL 水混匀复溶 2 min 后,再加入 10 mL 乙腈并立即加入配套试剂包,使用 QuEChERS 自动样品制备系统进行样品前处理,处理过程完成后,取 1 mL 净化液过 0.22 μm 滤膜后,采用液相色谱串联质谱仪测定,外标法定量。

(2)液相色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm);柱温: 45℃;流速: 0.45 mL/min;进样量: 2 μL;流动相 A: 0.1%甲酸+0.5%氨水缓冲盐溶液,流动相 B: 甲醇;梯度洗脱程序见表 2。

表 2 梯度洗脱条件

Table 2 Conditions of gradient elution

| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|--------|---------|---------|
| 0 | 85 | 15 |
| 4 | 25 | 75 |
| 6 | 25 | 75 |
| 8 | 1 | 99 |
| 9 | 1 | 99 |
| 10 | 85 | 15 |

(3)质谱条件

电离模式:电喷雾离子源正离子(electron spray ionization, ESI+);扫描方式:多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM);毛细管电压: 3500 V;脱溶剂气温度: 450℃;脱溶剂气流速: 800 L/H;7 种农药及其代谢物串联质谱条件见表 3。

表 3 7 种农药及其代谢物多反应监测的串联质谱条件

Table 3 UPLC/ESI-MS/MS parameters for 7 pesticides and metabolites in MRM mode

| 序号 | 化合物 | 保留时间/min | 母离子(m/z) | 子离子(m/z) | 锥孔电压/V | 碰撞能量/V |
|----|--------|----------|----------|--------------|--------|--------|
| 1 | 阿维菌素 | 8.35 | 890.5 | 305.2*/567.3 | 20 | 25/15 |
| 2 | 吡虫啉 | 2.52 | 256.1 | 175.0*/209.0 | 22 | 20/14 |
| 3 | 毒死蜱 | 7.44 | 350.0 | 97.0*/198.0 | 24 | 30/20 |
| 4 | 多菌灵 | 3.11 | 192.1 | 132.1*/160.1 | 28 | 28/18 |
| 5 | 甲胺磷 | 1.04 | 142.2 | 94.0*/125.0 | 22 | 14/13 |
| 6 | 克百威 | 3.77 | 222.15 | 123.1*/165.1 | 20 | 20/12 |
| 7 | 三羟基克百威 | 2.79 | 238.0 | 163.1*/181.1 | 12 | 15/11 |
| 8 | 氧乐果 | 1.47 | 214.0 | 124.8*/182.8 | 22 | 22/12 |

注: *为定量离子。

2.2.3 基体标准物质的均匀性和稳定性检验

按照 JJF 1343-2012 标准中规定的方法对基体标准物质进行均匀性检验。从本批制备的基体标准物质中随机抽取 15 个样品, 按照 2.2.2 确定的检测方法, 每个样品在重复性条件下测定 3 次, 采用单因素方差分析法(F 检验法)对检测数据进行统计分析, 判断基体标准物质的均匀性。

标准物质的稳定性检验需要考虑 2 方面情况, 一是在规定保存条件下的长期稳定性检验, 二是运输条件下或极限条件下的短期稳定性检验。为减少稳定性评估各时间点测量结果的离散性, 引入更小的不确定度, 采用同步稳定性评估方法, 将制备好的基体标准物质统一保存在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超低温条件下, 按照稳定性评估先疏后密原则确定的时间间隔, 定期取出样品分别放置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (长期稳定性) 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (短期稳定性) 条件下保存, 最后将所有取出的样品在重复性条件下按照 2.2.2 确定的检测方法进行测定, 通过对检测数据进行统计分析, 判断基体标准物质的稳定性。

长期稳定性评估的时间间隔为 0、1、3、6 和 12 周, 每个时间点抽取 3 个样品, 每个样品平行测定 3 次, 采用 JJF 1343-2012 标准中规定的线性拟合方程模型进行数据统计分析, 判断基体标准物质的长期稳定性。

短期稳定性评估的时间间隔为 0、1、2、4 和 7 d, 每个时间点抽取 3 个样品, 每个样品平行测定 3 次, 采用 CNAS-GL 003-2018 指南中规定的 t 检验法进行数据统计分析^[12], 各时间点测定结果平均值均与第 0 d 结果平均值进行比较, 判断基体标准物质的短期稳定性。

2.2.4 基体标准物质的定值

基体标准物质采用 8 家通过资质认定的实验室联合定值方式。8 家实验室均采用 2.2.2 确定的检测方法进行样品测定, 每家实验室平行测定 5 次, 所有检测数据通过 Cochran 检验和 Grubbs 检验并剔除离群值后^[13,14], 取剩余数据的总平均值为基体标准物质的特征量值。

(1) Cochran 检验

采用 Cochran 法检验 8 家实验室测定结果平均值间是否等精度。先计算各家检测结果的方差 s_i^2 , 再取其中最大值按下式进行统计分析:

$$C = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$$

检验结果判定原则为: 若 $C \leq C_{(5\%, 8, 5)}$, 表明各实验室测定结果均检验合格, 所有数据可进行下一步统计; 反之, 表明该实验室数据为离群值, 剔除后重新进行 Cochran 检验, 直至剩余数据均通过检验。

(2) Grubbs 检验

采用 Grubbs 法检验 8 家实验室测定结果平均值间是否有显著差异。先计算各家检测结果的平均值 \bar{x}_i 、全部结果的平均值 \bar{x} 和各家平均值的标准偏差 s , 再取 \bar{x}_i 中最大值

按下式进行统计分析:

$$\lambda = |\bar{x}_i - \bar{x}| / s$$

检验结果判定原则为: 若 $\lambda \leq \lambda_{(5\%, 8)}$, 表明各实验室测定结果平均值间无显著差异, 所有数据可用于定值结果计算; 反之, 表明该实验室数据为离群值, 剔除后重新进行 Grubbs 检验, 直至剩余数据均通过检验。

2.2.5 基体标准物质的不确定度评估

由于基体标准物质采用 8 家实验室联合定值方法进行, 因此根据 CNAS-GL 017-2018 指南的相关规定, 其扩展不确定度是通过合成测定、均匀性和稳定性对特征值总不确定度的贡献来估计的^[15]。

(1) 测定过程引入的标准不确定度 u_{char}

由 8 家实验室采用同一种方法进行基体标准物质定值, 各实验室测定平均值的平均值即为基体标准物质的特性值, 则其合成标准不确定度的基础是标准偏差, 按下式计算^[10]:

$$u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{p}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (Y_i - \bar{Y})^2}{p(p-1)}}$$

其中, Y_i 为各实验室定值结果平均值, \bar{Y} 为各实验室定值结果总平均值, p 为参与定值实验室数量, s 为各实验室定值结果平均值的标准偏差。

(2) 均匀性引入的标准不确定度 u_{bb}

对于采用单因素方差分析法已验证均匀性良好的基体标准物质, 其均匀性引入的标准不确定度按下式计算^[10]:

$$u_{\text{bb}} = s_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{s_{\text{among}}^2 - s_{\text{within}}^2}{n}}$$

其中, s_{bb} 为瓶间标准偏差, s_{among} 为组间标准偏差, s_{within} 为组内标准偏差。

(3) 稳定性引入的标准不确定度 u_s

对于采用线性拟合方程模型已验证稳定性良好的基体标准物质, 其长期和短期稳定性引入的标准不确定度分别为 u_{its} 和 u_{sts} , 均按下式计算^[10]:

$$u_s = s(\beta_1) \cdot X$$

其中, $s(\beta_1)$ 为 β_1 的标准偏差, X 为给定的保存期限。

(4) 合成扩展标准不确定度 U_{CRM}

将上述各不确定度分量合成标准不确定度 u_{CRM} , 再乘以包含因子 k 后, 即为基体标准物质的扩展不确定度^[10]。

$$U_{\text{CRM}} = k \times u_{\text{CRM}} = k \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{its}}^2 + u_{\text{sts}}^2}$$

3 结果与分析

3.1 基体标准物质的均匀性检验结果

均匀性检验结果见表 4。其中, 组间自由度为 14, 组内自由度为 30, $F_{(0.05, 14, 30)} = 2.31$ 。由表 4 数据可知, 统计量 F 值小于 $F_{(0.05, 14, 30)}$, 说明基体标准物质均匀性良好。

表 7 定值统计结果($n=5$)
Table 7 Statistical analysis results of characterization ($n=5$)

| 实验室编号 | 阿维菌素 | | 吡虫啉 | | 毒死蜱 | | 多菌灵 | | 甲胺磷 | | 克百威 | | 三羟基克百威 | | 氧乐果 | |
|----------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Ave | s^2 |
| 1 | 0.495 | 1.9E-04 | 0.490 | 1.9E-04 | 0.511 | 1.8E-04 | 0.503 | 4.7E-05 | 0.502 | 4.1E-04 | 0.499 | 2.7E-04 | 0.494 | 2.3E-04 | 0.490 | 3.0E-04 |
| 2 | 0.489 | 1.9E-04 | 0.494 | 2.3E-04 | 0.501 | 3.2E-04 | 0.499 | 4.3E-04 | 0.502 | 3.6E-04 | 0.489 | 3.6E-04 | 0.502 | 1.7E-04 | 0.497 | 2.2E-04 |
| 3 | 0.503 | 3.4E-04 | 0.500 | 2.5E-04 | 0.507 | 3.9E-04 | 0.509 | 2.6E-04 | 0.483 | 2.0E-04 | 0.492 | 3.6E-04 | 0.512 | 1.4E-04 | 0.516 | 3.9E-05 |
| 4 | 0.506 | 1.2E-04 | 0.500 | 2.2E-04 | 0.501 | 1.5E-04 | 0.502 | 4.5E-04 | 0.511 | 3.2E-04 | 0.486 | 1.6E-04 | 0.509 | 1.5E-04 | 0.508 | 3.3E-04 |
| 5 | 0.490 | 2.8E-04 | 0.495 | 2.6E-04 | 0.493 | 2.5E-04 | 0.507 | 2.3E-04 | 0.490 | 4.5E-04 | 0.494 | 2.6E-04 | 0.509 | 5.5E-04 | 0.488 | 2.8E-04 |
| 6 | 0.499 | 1.7E-04 | 0.510 | 2.8E-04 | 0.494 | 1.6E-04 | 0.499 | 3.4E-04 | 0.509 | 1.7E-05 | 0.503 | 2.0E-04 | 0.504 | 3.2E-04 | 0.504 | 2.4E-04 |
| 7 | 0.497 | 3.2E-04 | 0.501 | 1.5E-04 | 0.501 | 2.8E-04 | 0.493 | 1.3E-04 | 0.511 | 2.7E-04 | 0.507 | 1.4E-04 | 0.489 | 1.7E-04 | 0.513 | 4.7E-05 |
| 8 | 0.498 | 2.7E-04 | 0.497 | 8.3E-05 | 0.509 | 1.2E-04 | 0.497 | 4.5E-04 | 0.497 | 2.1E-04 | 0.503 | 3.1E-04 | 0.500 | 3.5E-04 | 0.495 | 2.5E-04 |
| Ave_{total} | 0.497 | | 0.498 | | 0.502 | | 0.501 | | 0.500 | | 0.497 | | 0.502 | | 0.501 | |
| $S_{平均}$ | 0.0054 | | 0.0055 | | 0.0061 | | 0.0049 | | 0.0096 | | 0.0069 | | 0.0074 | | 0.0099 | |
| C_{max} | 0.1788 | | 0.1688 | | 0.2095 | | 0.1936 | | 0.2013 | | 0.1750 | | 0.2657 | | 0.1914 | |
| $C_{(0.05,8.5)}$ | 0.3595 | | 0.3595 | | 0.3595 | | 0.3595 | | 0.3595 | | 0.3595 | | 0.3595 | | 0.3595 | |
| G_{min} | 0.0079 | | 0.0084 | | 0.0092 | | 0.0083 | | 0.0178 | | 0.0101 | | 0.0135 | | 0.0137 | |
| G_{max} | 0.0085 | | 0.0112 | | 0.0090 | | 0.0081 | | 0.0106 | | 0.0107 | | 0.0100 | | 0.0143 | |
| $\lambda_{(0.05,8)}$ | 0.0116 | | 0.0117 | | 0.0130 | | 0.0104 | | 0.0204 | | 0.0148 | | 0.0157 | | 0.0210 | |

由表 7 中数据可知, C_{\max} 值小于 $C(0.05, 8, 5)$, 且 G_{\min} 和 G_{\max} 值均小于 $\lambda_{(0.05, 8)} \times S$ 平均, 故可判定 8 家实验室的定值检测数据全部通过 Cochran 检验和 Grubbs 检验。

3.4 基体标准物质的不确定度评估

通过评估测定过程、均匀性和稳定性的不确定度分量, 合成得出基体标准物质特征值的标准不确定度, 在 95% 置信水平下, 取包含因子 $k=2$, 得出扩展标准不确定度, 不确定度评估结果见表 8。

由不确定度评估结果可知, 芹菜基体标准物质中除

吡虫啉外, 其余农药参数由均匀性引入的不确定度分量均最小, 说明标准物质的均匀性良好; 而除甲胺磷外, 其余农药参数由稳定性引入的不确定度分量均最大, 说明尽管标准物质的长期和短期稳定性均已检验合格, 但仍有必要在标准物质稳定性方面进一步开展研究, 探索更加有效的标准物质贮存方法和条件, 从而降低定值不确定度, 提升标准物质品质。

芹菜中 7 种农药及其代谢物基体标准物质的含量由定值的总平均值与合成扩展不确定度组成见表 9。

表 8 不确定度评估结果(mg/kg)
Table 8 Evaluation results of uncertainty (mg/kg)

| 农药名称 | 阿维菌素 | 吡虫啉 | 毒死蜱 | 多菌灵 | 甲胺磷 | 克百威 | 三羟基克百威 | 氧乐果 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| u_{char} | 0.0021 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0019 | 0.0036 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0037 |
| u_{bb} | 0.0018 | 0.0010 | 0.0022 | 0.0010 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0014 | 0.0016 |
| u_{its} | 0.0026 | 0.0031 | 0.0034 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0020 | 0.0042 | 0.0017 |
| u_{sts} | 0.0012 | 0.0005 | 0.0024 | 0.0017 | 0.0014 | 0.0018 | 0.0016 | 0.0024 |
| u_{CRM} | 0.0040 | 0.0039 | 0.0052 | 0.0032 | 0.0045 | 0.0041 | 0.0055 | 0.0050 |
| U_{CRM} | 0.0080 | 0.0078 | 0.0105 | 0.0063 | 0.0090 | 0.0082 | 0.0110 | 0.0100 |

表 9 基体标准物质定值结果(mg/kg)
Table 9 Characterization results of matrix reference materials (mg/kg)

| 农药名称 | 阿维菌素 | 吡虫啉 | 毒死蜱 | 多菌灵 | 甲胺磷 | 克百威 | 三羟基克百威 | 氧乐果 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 总平均值 | 0.497 | 0.498 | 0.502 | 0.501 | 0.500 | 0.497 | 0.502 | 0.501 |
| U_{CRM} | 0.0080 | 0.0078 | 0.0105 | 0.0063 | 0.0090 | 0.0082 | 0.0110 | 0.0100 |

4 结 论

本研究建立了一种芹菜中农药及其代谢物基体标准物质的制备方法。该方法操作过程简便, 在基本保持基质样品本底特征的情况下, 最大程度地保证基体标准物质的均匀性和稳定性, 保存时间不少于 12 周。同时, 由 8 家实验室通过协作方式完成定值, 结果量值可靠。通过该方法制备的基体标准物质可应用于检测过程的质量控制、检测方法开发、实验室能力验证等领域, 为国家标准物质体系提供依据。

参考文献

- [1] Xu T, Miao JJ, Chen YW, *et al.* The long-term environmental risks from the aging of organochlorine pesticide lindane [J]. *Environ Int*, 2020, 141: 105778.
- [2] 张志恒, 胡秀卿, 汪雯, 等. 农药对健康及环境影响药迹模型的构建与应用[J]. *农药学报*, 2018, 20(6): 765-775.
- [3] Zhang ZH, Hu XQ, Wang W, *et al.* Construction and application of

- pesticide trace model on human health and environmental impacts [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(6): 765-775.
- [3] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [4] JJF 1005-2016 标准物质通用术语和定义[S]. JJF 1005-2016 General terms and definitions used in connection with reference materials [S].
- [5] 许晓敏, 李凌云, 林桓, 等. 基质效应对液相色谱串联质谱分析农药残留的影响研究[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (6): 11-15, 20. Xu XM, Li LY, Lin H, *et al.* Influence of matrix effects on determination of pesticide residue by LC-MS/MS [J]. *Qual Saf Agro-products*, 2019, (6): 11-15, 20.
- [6] 刘素丽, 王宏伟, 赵梅, 等. 食品中基体标准物质研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(1): 8-13. Liu SL, Wang HW, Zhao M, *et al.* Research progress of matrix reference materials for food [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(1): 8-13.
- [7] Yang MR, Liu F, Wang M, *et al.* New matrix certified reference material for accurate measurement of ciprofloxacin residue in egg [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412: 635-645.

- [8] 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.
- [9] 张圆圆, 刘磊, 李娜, 等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 327–337.
Zhang YY, Liu L, Li N, *et al.* Matrix effects in pesticide residue analysis in various vegetable samples [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(3): 327–337.
- [10] 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].
- [11] GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].
GB 23200.113-2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [12] CNAS-GL003-2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].
CNAS-GL003-2018 Guidance on evaluating the homogeneity and stability of samples used for proficiency testing [S].
- [13] 袁磊, 林芳, 王松, 等. 乳粉中三聚氰胺标准物质的制备[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3482–3489.
Yuan L, Lin F, Wang S, *et al.* Preparation of melamine reference material in milk powder [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3482–3489.
- [14] GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S].
GB/T 6379.2-2004 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method [S].
- [15] CNAS-GL 017-2018 标准物质标准样品定值的一般原则和统计方法[S].
CNAS-GL 017-2018 Reference materials-General and statistical principles for certification [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



王 璐, 高级工程师, 主要研究方向为农业环境及农产品中有机污染物检测与安全控制标准技术研究。

E-mail: wanglu@caas.cn