

QuEChERS 前处理技术与在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用法测定蔬菜水果中 20 种农药残留

马杰*, 李青, 白梅, 姜楠, 郭金芝, 蒋素

(吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062)

摘要: **目的** 建立在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱(online gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry, GPC-GC/MS)联用法测定蔬菜、水果中有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类 20 种农药残留的分析方法。**方法** 蔬菜、水果中有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类 20 种农药残留经过乙腈与 QuEChERS 试剂包提取、净化、浓缩, 经在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱仪分析测定, 选择离子模式定量。**结果** GPC-GC/MS 系统中的 GPC 弥补了 QuEChERS 方法净化干扰物质不彻底的问题, 从而降低分析背景, 改善峰形, 提高分析结果的准确性和相关质谱图匹配性。在 0.01 mg/kg 加标情况下, 3 种样品(芹菜、桔子和韭菜)除桔子和韭菜中甲胺磷、敌敌畏和氧化乐果由于基质的影响而回收率偏低外, 其他均在 80%~120%, 3 种样品平行样的相对标准偏差均在 15%以下, 并且该方法与传统的固相萃取小柱净化法进行加标比对, 回收率无明显差异。**结论** QuEChERS 方法和 GPC-GC/MS 联合使用分析蔬菜水果中的农药残留, 达到了快速、简单、便宜、有效、可靠和安全的目的。

关键词: 农药残留; 在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱法; QuEChERS; 食品安全

Determination of 20 kinds of pesticide residues in vegetables and fruits by QuEChERS pretreatment technology and online gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry

MA Jie*, LI Qing, BAI Mei, JIANG Nan, GUO Jin-zhi, JIANG Su

(Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, Changchun 130062, China)

ABSTRACT: Objective To establish a new method for the determination of 20 kinds of pesticide residues, including organochlorine, pyrethroid and acaricide, in vegetables and fruits by QuEChERS pretreatment technology and online gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry (GPC-GC/MS). **Methods** Samples of vegetables and fruits were concentrated by acetonitrile and QuEChERS reagent, and detected by online GPC-GC/MS. Ion monitoring mode was selected for quantitative analysis. **Results** Compared with GC/MS, online GPC-GC/MS system had the lower interfered background and better peak shape. Identification and quantization of pesticide residues with online GPC-GC/MS could be well performed. The recoveries of all pesticides including 3 spiked samples (celery, oranges and leeks) at the level of 0.01 mg/kg were 80%~120% and the RSD was less than 15%, except methamidophos, dichlorvos and omethoate in oranges and leek. Compared with the traditional purification method, the recovery rate had

*通讯作者: 马杰, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 81363296@qq.com

*Corresponding author: MA Jie, Technologist-in-charge, Center for Disease Control and Prevention in Jilin Province, Changchun 130062, China. E-mail: 81363296@qq.com

no obvious difference. **Conclusion** QuEChERS method combined with GPC-GC/MS system can be used to achieve the purpose of fast, simple, cheap, effective, rugged and safe for the determination of pesticide residues in vegetables and fruits.

KEY WORDS: pesticide residues; online gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry; QuEChERS; food safety

1 引言

农药残留分析中所针对的基质是复杂多样的, 囊括了所有可能存在农药残留的食品, 所针对的待测物包括大量可能事先不能确切知道的农药及其有害代谢物^[1], 而且这些待测物一般具有不同的化学属性, 所以农药残留分析是分析领域的研究热点之一^[2,3]。

随着大量不同种类农药的使用和人们对日常农药残留监测数量日益剧增的需要, 农药残留分析已不能满足单一农药检测 (single residue methods, SRMs), 而需要进行多类多种农药的同时检测 (multi-residue methods, MRMs), 目前国内外已有很多 MRMs 方法, 但这些方法都有一个共性: 耗时、耗劳力、费用昂贵, 很难在同时分析多种农药时都取得很好的效果^[4]。在蔬菜水果农残分析中, QuEChERS 方法与传统的使用固相萃取净化的方法相比较, 具有快速(quick)、简单(easy)^[5]、便宜(cheap)^[6]、有效(effective)、可靠(rugged)和安全(safe)等优势^[7,8], 已在世界很多国家和地区得到验证和推广^[9]。

本研究通过在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱法 (online gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry, GPC-GC/MS) 克服了 QuEChERS 方法去除干扰物的不足, 实现 GPC 净化与 GC/MS 分析检测合二为一^[10,11], 对蔬菜水果中的 20 种有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类农药残留进行测定研究, 真正实现 MRMs 的快速、自动化、测定有效、可靠, 满足日益被人们所关注的食品安全的需求。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

GPC-GC/MS-QP2010 Ultra 在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); Milli Q 超纯水仪(美国密理博公司)。

甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、残杀威、灭线磷、久效磷、甲拌磷、克百威、氯唑磷、甲基对硫磷、甲萘威、对硫磷、毒死蜱、三唑磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯标准品, 含量均>98.0%, 购自 Chem Service; 乙腈、环己烷、丙酮均为农残级, 购自德国 Merck 公司; 氦气(99.999%), 购自长春巨洋气体有限公司; QuEChERS 萃取盐包(含无水硫酸镁 4 g、氯化钠 1 g、柠檬酸钠 1 g 及柠檬酸氢二钠 0.5 g)、净化离心管 I(含无水硫酸镁 900 mg 及 PSA 150 mg)、净化离心管 II(含无水硫酸镁 885 mg、PSA 150 mg 及石墨化炭黑 GSB 15 mg), 均购自美国 Agilent 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 GPC 条件

色谱柱: Shodex CLNpak EV-200(2.1 mm×150 mm); 流动相: 丙酮-环己烷混合溶液(3:7, V:V); 流速: 0.1 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL。

2.2.2 色谱条件

惰性石英管: 5 m ×0.53 mm; 预柱: DB-5MS(5 m×0.25 mm, 0.25 μm); 分析柱: DB-5MS(25 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱流量: 1.75 mL/min; 柱温: 82 °C, 保持 5 min, 8 °C/min 升至 280 °C, 保持 4.25 min; PTV 进样口温度: 初始温度 120 °C 保持 4.50 min, 以 80 °C/min 速度升至 250 °C 并保持 27.87 min; 进样模式: 不分流。

2.2.3 质谱条件

全扫描(SCAN) 质谱条件: 离子化方式: EI; 接口温度: 250 °C; 离子源温度: 200 °C; 电离电压: 70 eV; 扫描质量数范围(m/z): 50~400; 扫描时间: 8.9~34 min; 溶剂延迟时间: 8.9 min。选择离子监测 (SIM) 模式; 离子化方式: EI; 接口温度: 250 °C; 离子源温度: 200 °C; 电离电压: 70 eV; 溶剂延迟时间: 8.9 min。20 种农药残留的特征碎片监测离子见表 1。

表 1 20 种农药残留的特征碎片监测离子
Table 1 Retention time (tR) and characteristic ions of 20 kinds of pesticide residues

农残组分	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
甲胺磷	11.175	94	84, 95
敌敌畏	11.240	109	79, 185
乙酰甲胺磷	14.220	136	94, 96
氧乐果	16.600	110	156, 79
残杀威	16.832	110	152, 111
灭线磷	17.240	158	97, 126
久效磷	17.957	127	97, 67
甲拌磷	18.083	260	121, 97
克百威	18.735	164	149, 131
氯唑磷	19.781	161	172, 97
甲基对硫磷	20.865	109	125, 263
甲萘威	21.041	144	116, 115
对硫磷	21.964	291	197, 199
毒死蜱	22.152	314	97, 291
三唑磷	25.958	161	162, 172
联苯菊酯	27.697	181	166, 165
甲氰菊酯	27.935	265	125, 181
高效氯氟氰菊酯	28.990	181	197, 208
氟氯氰菊酯-I	31.005	163	165, 206
氟氯氰菊酯-II	31.248	163	165, 206
氟氯氰菊酯-III、IV	31.402	163	165, 206
氯氰菊酯-I	31.660	181	152, 180
氯氰菊酯-II	31.807	181	152, 180
氯氰菊酯-III、IV	32.002	181	152, 180

2.2.4 标准混合溶液配制

分别取 20 种农药的固体标准品, 用丙酮配制成 100 mg/L 的储备溶液。各移取 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中用丙酮-环己烷(3:7, V:V)混合溶液定容, 得到 1.00 mg/L 的混合储备溶液。最终配制成含各农药组分为 25、50、100、200、300 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用溶液, 待测。

2.2.5 样品的制备和保存

取一定量新鲜样品(新鲜样品 1 kg 左右, 干性样品 50 g 左右), 初步切碎混匀(样品无需洗涤, 不要切的太碎, 以免果蔬的组织液汁流失), 干性样品磨碎过 20 目筛, 四分法取样。所取的样品平均分为 2 份, 1

份供测定, 另 1 份放置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存, 备用。供测定样品应尽快进行样品处理, 当日制备的样品须尽快完成提取, 以防有机磷分解。

2.2.6 样品前处理

普通蔬菜、水果: 称取 10 g 试样(精确至 0.01 g), 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈。加入 QuEChERS 萃取盐包(含无水硫酸镁 4 g、氯化钠 1 g、柠檬酸钠 1 g 及柠檬酸氢二钠 0.5 g)及陶瓷均质子 1 颗, 盖上离心管盖, 手动快速振荡混匀 1 min, 防止盐类结块。4200 r/min 离心 5 min, 取上清液 6.5 mL 置于净化离心管 I 中(含无水硫酸镁 900 mg 及 PSA 150 mg), 涡旋混匀约 1 min。4200 r/min 离心 5 min, 取上清液 4 mL 于 10 mL 玻璃离心管中, 氮气吹干, 用丙酮-环己烷(3:7, V:V)2 mL 复溶, 过微孔滤膜, 用于 GPC-GC/MS 测定。

有色蔬菜、水果: 称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈。加入 QuEChERS 萃取盐包(含无水硫酸镁 4 g、氯化钠 1 g、柠檬酸钠 1 g 及柠檬酸氢二钠 0.5 g)及陶瓷均质子 1 颗, 盖上离心管盖, 手动快速振荡混匀 1 min, 防止盐类结块。4200 r/min 离心 5 min, 取上清液 6.5 mL 置于净化离心管 II 中(含无水硫酸镁 885 mg, PSA 150 mg 及石墨化炭黑 GSB 15 mg), 涡旋混匀约 1 min。4200 r/min 离心 5 min, 取上清液 4 mL 于 10 mL 玻璃离心管中, 氮气吹干, 用丙酮-环己烷(3:7, V:V)2 mL 复溶, 过微孔滤膜, 用于 GPC-GC/MS 测定。

3 结果与分析

3.1 分析条件的选择

3.1.1 前处理方法的选择

乙腈作为极性溶剂对含水量较高的蔬菜、水果样品中的农药残留有较高的提取效率, 尤其适用于多残留分析。目前, 我国农残检测的标准方法 GB 19648-2006《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》和国际上通用的 QuEChERS 方法均采用乙腈进行样品提取^[12]。因此本研究直接选择乙腈作为提取溶剂, 并得到了良好的提取效果。

本研究的前处理净化采用 QuEChERS 方法, 把实际样品分为普通蔬菜和有色蔬菜, 该分法主要是以叶绿素的含量多少区分。叶绿素含量多的蔬菜需要在净化过程中添加石墨化炭黑去除色素。本研究比

了净化用 QuEChERS 方法和用固相萃取小柱方法的回收率, 选择芹菜样品进行 0.1 mg/kg 的加标实验, 2 种前处理方法各处理 6 份样品, 计算 2 种前处理净化方法的平均回收率及相对标准偏差(RSD)。结果显示该 2 种净化方法对回收率的影响没有显著差异。结果见表 2。

固相萃取小柱前处理净化方法如下: 吸取 10 mL 乙腈提取溶液于 200 mL 鸡心瓶中。40 °C 水浴旋转蒸发至 1 mL 左右, 氮气吹干。用 10 mL 乙腈-甲苯预洗 Cleanert-TPS 固相萃取柱, 弃去流出液。下接鸡心瓶, 放入固定架上。将上述样品用 3 mL 乙腈-甲苯洗涤并将洗涤液转移至 Cleanert-TPS 固相萃取柱中, 再用 2 mL 乙腈-甲苯洗涤, 重复 2 次, 并将洗涤液移入柱中, 在柱上加上 50 mL 贮液器, 用 25 mL 乙腈-甲苯淋洗小柱, 收集上述所有流出液于鸡心瓶中, 40 °C 水浴中旋转浓缩至近干。用丙酮-环己烷(3:7,

V:V)2 mL 复溶, 过微孔滤膜, 用于 GPC-GC/MS 测定。

3.1.2 色谱条件的选择

凝胶渗透色谱(GPC)能很好地去掉样品基质中可能干扰目标化合物分析的油脂、色素(叶绿素、叶黄素等)、生物碱、聚合物等大分子化合物, 在农药残留的分析中得到广泛的应用^[13,14]。常规的 GPC 方法一般采用离线方法, 由于存在速度慢、有机溶剂使用量大、操作烦琐等问题, 限制了 GPC 技术在这一领域的广泛使用^[15]。

本研究是通过在线 GPC-GC/MS 克服 QuEChERS 方法除干扰物的不足, 实现 GPC 净化与 GC/MS 分析检测合二为一, 对蔬菜水果中的 20 种有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类农药残留进行测定研究(如图 1), 真正实现 MRMs 的快速、自动化、测定的有效和可靠性。

表 2 QuEChERS 方法和固相萃取小柱方法净化的回收率比较(n=6)

Table 2 Comparison of recovery and RSD results of purification using QuEChERS and solid phase extraction column (n=6)

农残组分	QuEChERS 方法回收率(%)	RSD(%)	固相萃取小柱方法回收率(%)	RSD(%)
甲胺磷	91.05	3.90	74.14	2.31
敌敌畏	80.64	8.46	89.13	2.80
乙酰甲胺磷	89.25	4.57	85.32	3.51
氧乐果	112.71	2.64	81.62	1.48
残杀威	91.50	2.45	86.24	2.85
灭线磷	92.59	2.15	98.21	2.12
久效磷	111.06	4.57	106.65	3.59
甲拌磷	88.75	2.66	94.55	2.14
克百威	101.76	2.25	105.07	2.75
氯唑磷	105.24	3.52	101.57	3.54
甲基对硫磷	115.48	4.07	105.24	3.78
甲萘威	98.25	3.51	95.35	3.14
对硫磷	85.34	3.48	89.21	3.80
毒死蜱	92.40	3.32	96.50	1.89
三唑磷	110.10	2.53	101.76	1.78
联苯菊酯	89.91	2.89	100.47	1.10
甲氰菊酯	102.24	3.95	101.11	1.20
高效氯氟氰菊酯	103.62	4.07	111.32	6.49
氟氯氰菊酯	112.69	2.98	103.15	1.89
氯氰菊酯	114.70	4.61	110.21	3.05

3.2 方法的线性及检出限

准确配制农药各组分含量分别为 25、50、100、200、300 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用溶液。以进样浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线得回归方程。其线性范围、相关系数(r)、检出限如表 3 所示。

3.3 准确度和精密度试验

将农药以 0.1 mg/kg 的浓度添加于空白的果蔬样

品中,按实验方法进行提取、净化、检测。每个样品 6 个平行,计算农药的平均回收率及相对标准偏差。本实验选择了芹菜、桔子和韭菜 3 种不同基质的果蔬,除桔子和韭菜中甲胺磷、敌敌畏和氧化乐果由于基质的影响而回收率偏低外(70%~80%),大部分农药的回收结果均在 80%~120%,相对标准偏差均<15%(见图 2)。

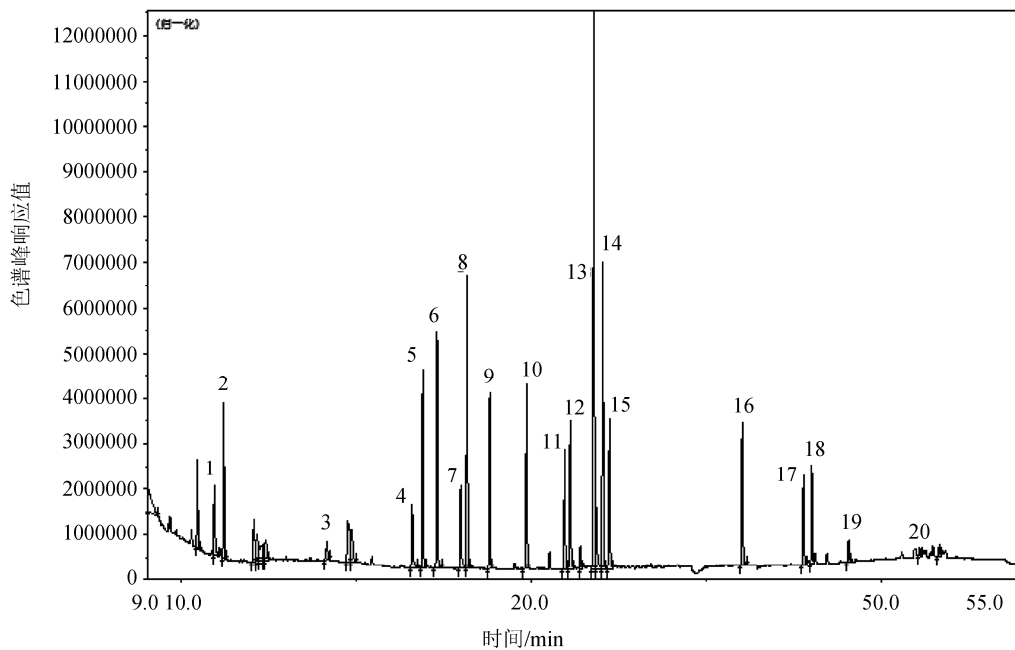


图 1 20 种农药的总离子流图

Fig. 1 Chromatogram of 20 kinds of pesticide residues

注: 1.甲胺磷; 2.敌敌畏; 3.乙酰甲胺磷; 4.氧乐果; 5.残杀威; 6.灭线磷; 7.久效磷; 8.甲拌磷; 9.克百威; 10.氯唑磷; 11.甲基对硫磷; 12.甲萘威; 13.对硫磷; 14.毒死蜱; 15.三唑磷; 16.联苯菊酯; 17.甲氰菊酯; 18.高效氯氟氰菊酯; 19.氟氯氰菊酯 4 个峰; 20.氯氰菊酯 4 个峰。

Note: 1.methamidophos; 2.dichlorvos; 3.acephate; 4.omethoate; 5.propoxur; 6.ethoprophos; 7.monocrotophos; 8.phorate; 9.carbofuran; 10.isazofos; 11.parathion-methyl; 12.carbaryl; 13.parathion; 14.chlorpyrifos; 15.triazophos; 16.bifenthrin; 17.fenpropathrin; 18.lambda-cyhalothrin; 19.cyfluthrin; 20.cypermethrin.

表 3 方法的线性范围、相关系数及检出限

Table 3 Linear range, correlation coefficient and detection limit of the method

化合物	线性范围($\mu\text{g/L}$)	相关系数(r)	检出限(mg/kg)
甲胺磷	25~300	0.9956	0.003
敌敌畏	25~300	0.9959	0.003
乙酰甲胺磷	25~300	0.9925	0.01
氧乐果	25~300	0.9972	0.01
残杀威	25~300	0.9999	0.005
灭线磷	25~300	0.9995	0.005

续表 3

化合物	线性范围($\mu\text{g/L}$)	相关系数(r)	检出限(mg/kg)
久效磷	25~300	0.9991	0.01
甲拌磷	25~300	0.9989	0.005
克百威	25~300	0.9995	0.003
氯唑磷	25~300	0.9978	0.005
甲基对硫磷	25~300	0.9974	0.01
甲萘威	25~300	0.9965	0.005
对硫磷	25~300	0.9981	0.005
毒死蜱	25~300	0.9999	0.003
三唑磷	25~300	0.9959	0.01
联苯菊酯	25~300	0.9992	0.003
甲氰菊酯	25~300	0.9993	0.01
高效氯氟氰菊酯	25~300	0.9962	0.01
氟氯氰菊酯	25~300	0.9990	0.01
氯氰菊酯	25~300	0.9982	0.01

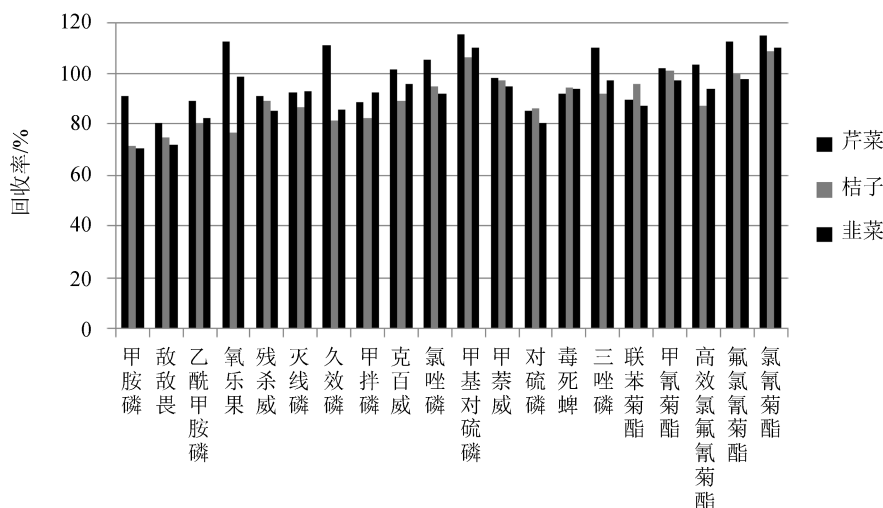


图 2 芹菜、桔子和韭菜加标 0.1 mg/kg 浓度的回收率

Fig. 2 Recoveries of 20 kinds of pesticide in spiked (0.1 mg/kg) celery, oranges and leeks

4 结 论

QuEChERS 方法与在线 GPC-GC/MS 联用, 实现 GPC 净化与 GC/MS 分析检测合二为一, 从而降低实验背景, 减少干扰物对待测农药的影响, 并能够直接用蔬菜、水果的提取液进 GPC-GC/MS 进行农药的快速筛选和应对突发性农药中毒检测。本方法的回收率、精密度、最低检出限均能满足农药多残留分析要求。

参考文献

- [1] 吴永宁, 江桂斌. 重要有机污染物痕量与超痕量检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Wu YN, Jiang GB. The trace and ultra trace detection technology about important organic pollutants [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] Philip WL. Handbook of residue analytical methods for agrochemicals [M]. Chichester of England: John Wiley & Sons

- Ltd., 2003.
- [3] Authority EFS. The 2013 European Union report on pesticide residues in food [J]. EFSA J, 2015, 13(3): 4038.
- [4] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D. Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues [C]. 18th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium Proceedings, 2002: 231–241.
- [5] Payá P, Anastassiades M, Mack D, *et al.* Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 389(6): 1697–1714.
- [6] Schenck FJ, Hobbs JE. Evaluation of the quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach to pesticide residue analysis [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2004, 73(1): 24–30.
- [7] Park JY, Choi JH, El-Aty AMA, *et al.* Simultaneous multiresidue analysis of 41 pesticide residues in cooked foodstuff using QuEChERS: Comparison with classical method [J]. Food Chem, 2011, 128(1): 241–253.
- [8] Lehotay SJ, Son KA, Kwon H, *et al.* Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(16): 2548–2560.
- [9] Surma MK, Sadowska-Rociek AB, Cieřlik EJ. Evaluation of the QuEChERS method with GC-MS detection for the determination of organochlorine pesticides in food of animal origin [J]. Food Anal Method, 2014, 7(2): 366–376.
- [10] 卢大胜, 熊丽蓓, 温忆敏, 等. QuEChERS 前处理方法联合 GPC-GC/MS 在测定蔬菜水果农药残留中的应用[J]. 质谱学报, 2011, 32(4): 229–235.
- Lu DS, Xiong LP, Wen YM, *et al.* Application of QuEChERS method coupled with online GPC-GC/MS for determination pesticide residues in vegetables and fruits [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2011, 32(4): 229–235.
- [11] 李琰, 蔡跃, 杨胜琴, 等. 改进的 QuEChERS 方法配合 GPC-GC-MS 在线联用系统测定果蔬中 31 种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, (2): 277–279.
- Li Y, Cai Y, Yang S, *et al.* Determination of 31 pesticide residues in fruits and vegetables using a on-line GPC-GC-MS system combined with modified QuEChERS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, (2): 277–279.
- [12] 杜晓林, 荫硕妍, 李荷丽, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中 65 种除草剂的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(3): 241–244.
- Du XL, Yin SY, Li HL, *et al.* Determination of 65 herbicides in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2013, 25(3): 241–244.
- [13] Liu LB, Hashi Y, Qin YP, *et al.* Development of automated online gel permeation chromatography–gas chromatograph mass spectrometry for measuring multiresidual pesticides in agricultural products [J]. J Chromatogr B, 2007, 845(1): 61–68.
- [14] Ueno E, Oshima H, Saito I, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC-ECD after GPC and graphitized carbon column cleanup [J]. J Food Hyg Soc Jpn, 2004, 45(4): 212–217.
- [15] Lu D, Qiu X, Feng C, *et al.* Simultaneous determination of 45 pesticides in fruit and vegetable using an improved QuEChERS method and on-line gel permeation chromatography–gas chromatography/mass spectrometer [J]. J Chromatogr B, 2012, s895–896(3): 17–24.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



马杰, 硕士研究生, 主管技师, 主要研究方向为理化检测。
E-mail: 81363296@qq.com