

果蔬汁中氯氰菊酯、多效唑、哒螨灵含量测定能力验证结果分析

吴景¹, 易泽夫¹, 张贵群^{2,3*}

(1. 长沙市农产品质量监测中心, 长沙 410003; 2. 湖南化工研究院, 长沙 410014;
3. 湖南加法检测有限公司, 长沙 410014)

摘要: **目的** 分析果蔬汁中氯氰菊酯、多效唑、哒螨灵含量测定能力验证结果。**方法** 本实验室参加中国检验检疫科学研究院测试评价中心组织的果蔬汁中氯氰菊酯、多效唑、哒螨灵的测定能力验证(ACAS-PT806-2019), 根据能力验证作业指导书要求和样品情况, 采用了QuEChERS样品前处理净化方案, 气相色谱电子捕获检测器检测氯氰菊酯, 内标法定量, 液相色谱串联质谱检测多效唑和哒螨灵, 外标法定量。

结果 1号样品中氯氰菊酯、多效唑、哒螨灵残留量分别为0.098、0.043、0.084 mg/kg, 2号样品中氯氰菊酯、多效唑、哒螨灵残留量分别为: 0.036、未检出、0.013 mg/kg。所有测定项目结果均为满意($|Z| \leq 2$)。**结论** 实验室解决了此次能力验证中没有空白样品, 检测项目基质效应差异明显等难点。实验室农药残留检测能力得到有效验证和提高。

关键词: 能力验证; 农药残留; QuEChERS; 基质效应; 果蔬汁

Analysis of proficiency testing results of determination of cypermethrin, paclobutrazol and pyridaben content in fruit and vegetable juice

WU Jing¹, YI Ze-Fu¹, ZHANG Gui-Qun^{2,3*}

(1. Changsha Agricultural Product Quality Monitoring Center, Changsha 410003, China; 2. Hunan Chemical Research Institute, Changsha 410014, China; 3. Hunan Addition Testing Co., Ltd., Changsha 410014, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the proficiency testing results of determination of cypermethrin, paclobutrazol and pyridaben content in fruit and vegetable juice. **Methods** The laboratory participated in the verification of determination ability of cypermethrin, paclobutrazol and pyridaben in fruit and vegetable juice (ACAS-pt806-2019) organized by test evaluation center of Chinese Academy of Inspection and Quarantine. According to the requirements of the operation instruction for capacity verification and the sample situation, the samples were purified by pretreatment and purification scheme of QuEChERS, cypermethrin was detected by gas chromatography electron capture detector and quantified by internal standard method, paclobutrazol and pyridaben was detected by liquid chromatography tandem mass spectrometry and quantified by external standard method. **Results** The residues of cypermethrin, paclobutrazol and pyridaben in No.1 sample were 0.098, 0.043 and 0.084 mg/kg, respectively, and the

基金项目: 国家药典委员会药品审评审批制度改革项目(ZG-2016-08)

Fund: Supported by the Comprehensive Reform Project of Drug Review and Approval System of National Pharmacopoeia Committee (zg-2016-08)

***通讯作者:** 张贵群, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留检测技术。E-mail: 274702782@qq.com

***Corresponding author:** ZHANG Gui-Qun, Assistant Professor, Hunan JIAFA Testing Co., Ltd., No. 550, Changsha Avenue, Yuhua District, Changsha City, Changsha 410014, China. E-mail: 274702782@qq.com

residues of cypermethrin, paclobutrazol and pyridaben in No.2 sample were 0.036, undetected and 0.013 mg/kg, respectively. All the test results were satisfactory ($|Z| \leq 2$). **Conclusion** This laboratory solves the difficulties such as no blank sample in this ability verification, significant difference in matrix effect of test items, etc. The detection ability of pesticide residue in the laboratory is effectively verified and improved.

KEY WORDS: capacity verification; pesticide residues; QuEChERS; matrix effect; fruit and vegetable juice

1 引言

实验室能力验证,是指利用实验室间指定检测数据的比对,确定实验室从事特定测试活动的技术能力。能力验证是实验室质量控制的一种重要方式,也是质量保证体系的重要组成部分^[1]。通过比对,可以综合判断实验室检测水平和检测能力。为验证并提高实验室农药残留检测能力,本实验室参加了由中国检验检疫科学研究院测试评价中心组织的果蔬汁中氯氰菊酯、多效唑、啉虫灵的测定能力验证(ACAS-PT806-2019)。

此项能力验证从检测项目种类和数量上比较,对于农药残留检测实验室并不陌生,每个检测项目均有多种成熟的检测设备和检测方法。但是相较于其他农药残留检测能力验证^[2-4],此项能力验证不提供空白样品,不明确样品成分,同时添加浓度远低于检测项目的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)^[5]。因此,本研究使用内标法和理想的净化方法消除基质效应,同时应注意前处理方案 and 对应检测设备的匹配,使实验结果的准确度和精密度达到检测项目要求,特别是避免漏检和甄别干扰项目,有效验证了本实验的农药残留检测能力,并对其他实验室参加此类能力验证有指导意义。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2 组水平果蔬汁样品,塑料瓶包装,每份 100 g,每个样品均有唯一性标识,常温运输, -15 °C 保存。由中国检验检疫科学研究院测试评价中心制备提供。

氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、多效唑、啉虫灵标准溶液(浓度为 1000 µg/mL,农业部环境质量监督检验测试中心);乙腈、甲醇(质谱级,德国默克公司);丙酮、正己烷(色谱纯,美国天地公司);实验室用水(实验室一级水);QuEChERS 试剂盒(美国安捷伦公司)。

Mettler 电子分析天平(感量 0.01 g,瑞士梅特勒托利多公司);Vortex3 涡旋仪(德国 IKA 公司);CF5RE 离心机(日本日立公司);N-EVAP-12 氮吹仪(美国 Ornamation 公司);Trace1310 气相色谱(电子捕获测器,美国赛默飞公司);Hclass-TQD 液相色谱串联质谱(美国沃特世公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

将 1000 µg/mL 氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、多效唑、啉虫灵标准溶液用甲醇配制成浓度为 100 µg/mL 标准储备液。根据实验需要,用丙酮:正己烷(1:1, V:V)配制氯氰菊酯为 0.025、0.050、0.100、0.200、0.400 µg/mL,内标氯氟氰菊酯为 0.050 µg/mL 的标准工作液,供气相色谱测试使用;用乙腈配制多效唑、啉虫灵为 0.005、0.010、0.050、0.100、0.200 µg/mL 标准工作液,供液相色谱串联质谱测试使用。

2.2.2 仪器条件

(1) 气相色谱电子捕获检测

进样口温度 230 °C;进样量 1 µL;色谱柱:DM-5 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.32 µm);柱流速:恒流模式, 1.5 mL/min;柱温:初始温度 150 °C,保留时间 1 min,以 10 °C/min 升至 260 °C,保留时间 8 min;分流比:10:1;载气: N₂(99.999%),ECD 检测器温度 280 °C,尾吹流速 15 mL/min。以保留时间定性,以氯氟氰菊酯为内标物,内标物进行校正定量。

(2) 液相色谱串联质谱

色谱柱: EndeavorsilC₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.8 µm);采用三元梯度洗脱分离,流动相参数见表 1,进样体积 5 µL,流动相 A: 甲醇,流动相 B: 超纯水,流动相 C: 10 mmol 乙酸胺+1%甲酸水溶液,梯度洗脱程序如表 1。

电喷雾离子(ESI+)源,离子源温度 120 °C 毛细管电压 3.0 kV;去溶剂温度 350 °C;去溶剂气流量 750 L/h;锥孔气流速 100 L/h;锥孔电压 30 V;采用 MRM 多反应离子监测模式;多效唑: 锥孔电压 25 V,母离子 294.1,定量离子 70.0,碰撞能 25 V,定性离子 125.0,碰撞能 20 V;啉虫灵: 锥孔电压 30 V,母离子 365.1,定量离子 147.1,碰撞能 25 V,定性离子 309,碰撞能 15 V。

2.2.3 样品处理与检测

(1) 氯氰菊酯项目

取样品 10.0 g,添加氯氟氰菊酯作为内标物,添加后内标浓度 0.050 mg/kg,加入 20 mL 乙腈,QuEChERS 萃取包(4 g 硫酸镁,1 g 氯化钠,1 g 柠檬酸钠,0.5 g 三水合二柠檬酸二钠),涡旋 1 min,4000 r/min 离心,取上清液 10 mL,加入 QuEChERS 净化试剂(400 mg PSA,400 mg C₁₈,1200 mg 硫酸镁),涡旋 1 min,4000 r/min 离心,取上清液 5 mL,45 °C 水浴氮吹浓缩至约 0.5 mL,丙酮:正己烷(1:1, V:V)定容至 2.5 mL,上机。

(2)多效唑、吡螨灵项目

取样品 10.0 g, 加入 20 mL 乙腈, QuEChERS 萃取包 (4 g 硫酸镁, 1 g 氯化钠, 1 g 柠檬酸钠, 0.5 g 三水合二柠檬酸钠), 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心, 取上清液 10 mL, 加入 QuEChERS 净化试剂(400 mg PSA, 400 mg C₁₈, 45 mg GCB, 1200 mg 硫酸镁), 涡旋 1 min, 4000 r/min 离心, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 上机。

(3)样品检测

氯氰菊酯项目取氯氰菊酯为 0.025、0.050、0.100、0.200、0.400 μg/mL 标准工作液测试, 以氯氟氰菊酯为内标物、内标法绘制标准工作曲线, 测试样品后, 内标法定量, 得到样品中氯氰菊酯含量。多效唑、吡螨灵项目取多效唑、吡螨灵为 0.005、0.010、0.050、0.100、0.200 μg/mL 标准工作液测试, 绘制标准工作曲线, 测试样品后, 外标法定量, 得到样品中多效唑和吡螨灵含量。

3 结果与分析

3.1 实验结果

实验结果如表 2, 2 号样品多效唑为干扰项目, 不做评价, 此外此次能力验证结果均为满意。实验采用检测方法稳定可靠。

3.2 检测设备的选择

3.2.1 氯氰菊酯项目

氯氰菊酯的残留检测, 在 GB 2763 推荐的标准方法和各种文献中都有报道, 检测设备主要有气相色谱电子捕获检测 (gas chromatography electron capture detection, GC-ECD)、气相色谱质谱法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 和气相色谱串联质谱法 (gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[6-8]。上述设备也是本实验日常检测主要设备。通过比较氯氰菊酯在 GC-ECD 和 GC-MS/MS 上响应的精密度(表 3), 在精密度差异不大的情况下, 选择更易操作和维护的 GC-ECD 作为氯氰菊酯项目检测设备。

3.2.2 多效唑和吡螨灵项目

多效唑和吡螨灵的残留检测, 在 GB2763 推荐的标准方法和各种文献中都有报道, 检测设备主要有 GC-ECD、GC-MS、GC-MS/MS 和液相色谱串联质谱仪 (liquid chromatography tandem mass spectrometer, LC-MS/MS)^[5]。上述设备也是本实验日常检测主要设备。由于使用乙腈作提取液, 气相和气质上机分析一般需要溶剂置换, 增加了前处理步骤和实验误差^[8]。因此选择 LC-MS/MS 作为多效唑和吡螨灵项目检测设备。

表 1 流动相梯度洗脱参数
Table 1 gradient elution parameters of mobile phase

时间	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%	流动相 C/%	曲线
0	0.25	5.0	90.0	5.0	
1.00	0.25	5.0	90.0	5.0	6
1.50	0.25	47.5	47.5	5.0	6
2.00	0.25	47.5	47.5	5.0	6
3.00	0.25	95.0	0	5.0	6
7.00	0.25	95.0	0	5.0	1
9.00	0.25	5.0	90.0	5.0	1

表 2 能力验证结果及评价
Table 2 Capability verification results and evaluation

项目		结果/(mg/kg)	指定值/(mg/kg)	Z 值	评价
氯氰菊酯	I	0.098	0.0933	0.5	满意
	II	0.036	0.0332	0.7	满意
多效唑	I	0.043	0.0425	0.2	满意
	II	未检出	--	--	不评价
吡螨灵	I	0.084	0.0867	-0.3	满意
	II	0.013	0.0116	0.6	满意

表 3 氯氰菊酯 0.05mg/kg 标准工作液在 GC-ECD 和 GC-MS/MS 响应精密度比较

设备	峰面积								精密度/%
	I	II	III	IV	V	VI	VII	平均	
GC-ECD	97061	101027	96709	103597	101886	97497	97887	99380	2.7
GC-MS/MS	196530	204471	194213	192783	198778	202880	204349	199143	2.4

3.3 检测方法的选择

3.3.1 氯氰菊酯项目

由于没有提供空白样品，且样品成分不明确，随机自备 3 种不同的空白果蔬汁考察上述方法对果蔬汁的净化效果及对目标物可能存在的基质干扰峰。由图 1 可知，3 种空白果蔬汁净化后经 GC-ECD 检测，在氯氰菊酯和氯氟氰菊酯处均无明显干扰峰。本研究方法较 NY/T761《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[9]和 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》^[10]和前处理方

法更快捷、简便。

自备 3 种空白果蔬汁，使用上述方法净化后，使用基质液配标，考察了该项目检测中，果蔬汁的基质对氯氰菊酯响应的影响。图 2 表明不同果蔬汁均有基质效应，这与不同果蔬汁基质成分以及净化效果有关。为消除基质效应^[11,12]，结合检测设备和内标物要求^[13,14]，氯氟氰菊酯与氯氰菊酯有相近的色谱保留时间和理化性质，在 ECD 检测器响应和前处理过程中有相近的表现，可以作为 GC-ECD 检测氯氰菊酯内标法定量的内标物。图 3 表明使用内标法 GC-ECD 检测氯氰菊酯，不同果蔬汁基质效应均得到有效消除。

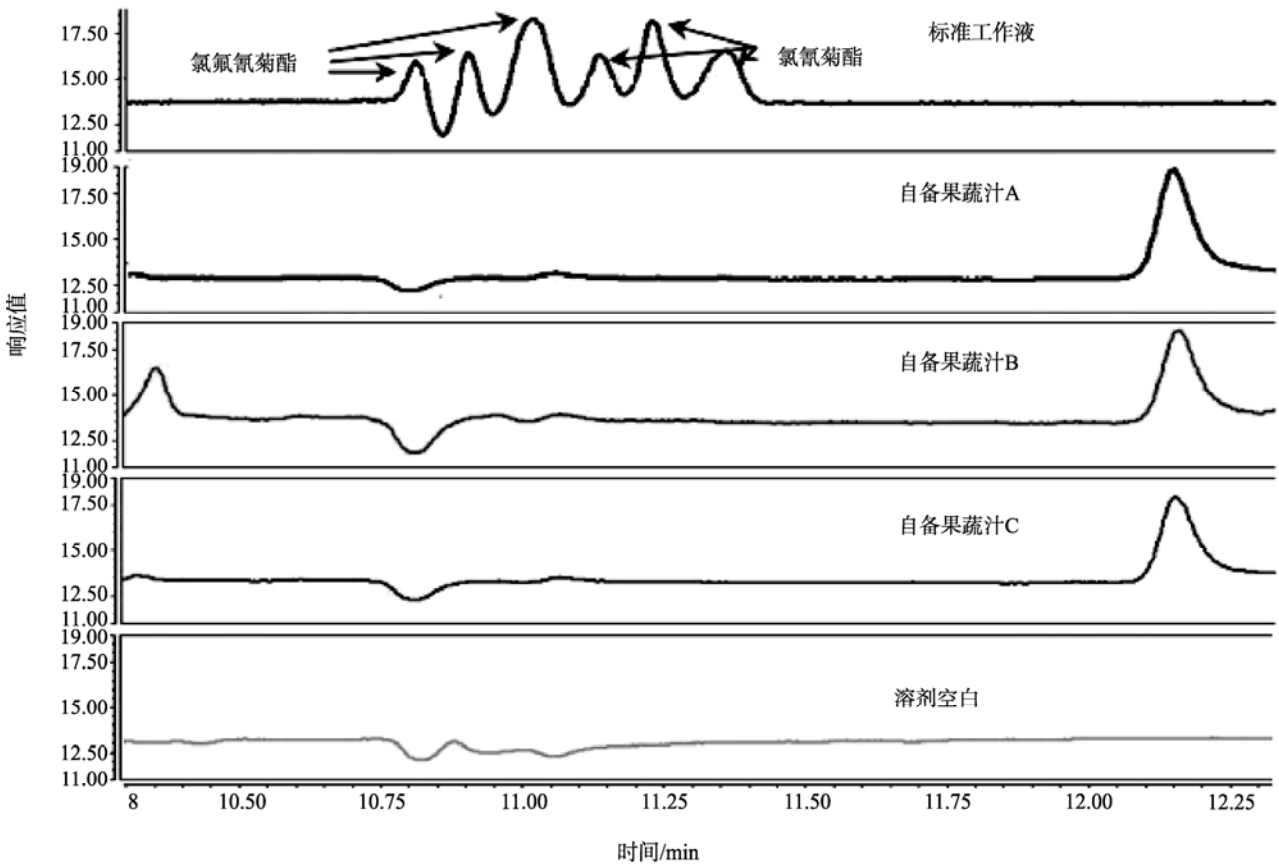


图 1 氯氰菊酯(0.050 µg/mL)以及氯氟氰菊酯(0.050 µg/mL)在 GC-ECD 上的响应
Fig.1 Response of Cypermethrin (0.050µg/mL) and cypermethrin (0.050 µg/mL) on GC-ECD

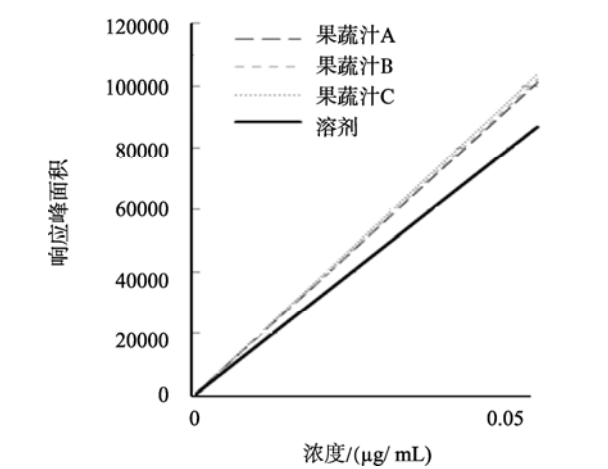


图 2 净化后自备果蔬汁基质配标后的氯氰菊酯响应比较
Fig.2 Comparison of cypermethrin response of self prepared fruit and vegetable juice after purification

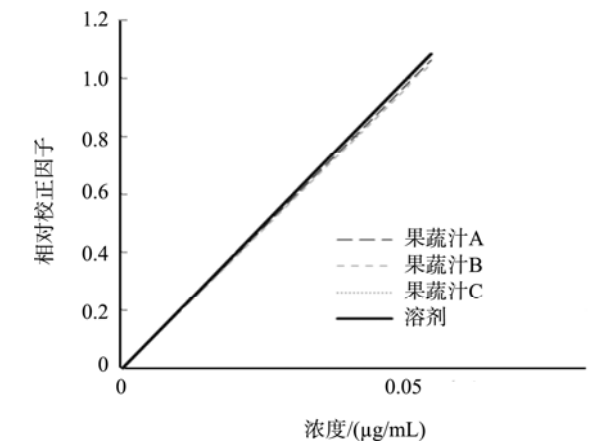


图 3 以氯氟氰菊酯为内标物校正后的氯氰菊酯响应比较
Fig.3 Comparison of the response of cypermethrin corrected with cypermethrin as internal standard

3.3.2 多效唑和吡螨灵项目

自备 3 种空白果蔬汁, 使用基质液配标(0.050 μg/mL)方法, 考察了多效唑和吡螨灵项目检测中, 果蔬

汁的基质效应。通过表 4 可知多效唑基质效应明显。没有相同空白基质和合适同位素内标的情况下, 可以通过提高净化效果, 消除基质效应^[15,16], 比较了 QuEChERS 方案中添加 45 mg GBC 改善净化效果后, 对基质效应的影响。表 4 表明在 QuEChERS 净化中添加 GBC 材料, 有利于消除基质效应。

3.4 精密度和回收率

根据检测项目的 MRL 要求和样品情况, 每个项目设计各自 3 个添加水平, 检验各自方法准确度和精密度, 结果见表 5。结果表明, 以添加回收率衡量准确度, 以变异系数衡量精密度, 准确度和精密度符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求。

4 结 论

在痕量的农药残留分析检测中, 基质效应是影响检测结果准确度和精密度主要因素之一。在没有空白样品且不明确样品成分的情况下, 如何消除基质效应, 是此次能力验证获得满意结果的关键。因此, 内标法定量、理想的净化方案和适宜的检测器是本次能力验证技术关键。

根据此次能力验证的要求和样品情况, 结合本实验室质控实验结果, 通过采用 QuEChERS 作为样品前处理方案, 氯氰菊酯项目用 GC-ECD 检测, 内标法定量; 多效唑和吡螨灵项目用 LC-MS/MS 检测, 外标法定量。解决了此次能力验证中没有空白样品且样品成分不明确、检测项目基质效应差异明显等问题。

结果评价按照 ISO 13528:2015《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》^[17]的要求进行。其中, 氯氰菊酯项目采用稳健(Robust)统计技术的算法 A 确定指定值和能力判定标准差; 多效唑和吡螨灵项目采用 Grubbs 剔除异常值后的平均值作为指定值, 传统标准差作为能力判定标准差^[18]。结果显示所有测定项目结果均为满意($|Z| \leq 2$), 验证结果有效验证并提高了本实验室的农药残留检测能力。

表 4 不同净化方案后多效唑和吡螨灵的基质效应比较(%) Table 4 Matrix effect comparison of Paclobutrazol and pyridaben after different purification schemes(%)								
	净化方案 a 的基质效应			净化方案 b 的基质效应			净化方案 c 的基质效应	
	自备 果蔬汁 A	自备 果蔬汁 B	自备 果蔬汁 C	自备 果蔬汁 A	自备 果蔬汁 B	自备 果蔬汁 C	自备果 蔬汁 A	自备果 蔬汁 B
多效唑	-27	-17	-34	-25	-14	-21	-8	5
吡螨灵	-6	-10	-3	2	-5	-4	5	2

注: 净化方案 a: 提取后不净化基质配标;
净化方案 b: 提取后 QuEChERS(400 mg PSA,400 mg C₁₈, 1200 mg 硫酸镁)净化后基质配标;
净化方案 c: 提取后 QuEChERS(400 mg PSA,400 mg C₁₈, 45 mg GBC, 1200 mg 硫酸镁)净化后基质配标。

表 5 果蔬汁中 3 种农药残留准确度和精密度实验结果(n=5)
Table 5 Accuracy and precision test results of three pesticide residues in fruit and vegetable juice (n=5)

农药	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
氯氰菊酯	0.020	100.9	5.8
	0.050	96.5	5.3
	0.200	99.5	3.4
多效唑	0.005	85.9	4.7
	0.050	97.1	6.0
	0.200	91.5	2.9
哒螨灵	0.010	87.5	4.6
	0.050	84.6	6.2
	0.200	99.3	7.9

参考文献

[1] CNASRL 02:2011 能力验证规则[S].
CNASRL 02:2011Capacity verification rules[S].

[2] 王璐, 刘潇威, 罗铭, 等. 农产品中农药残留检测能力验证现状与展望[J]. 农产品质量与安全, 2012, (4): 41–43.
Wang L, Liu XW, Luo M, *et al.* Current situation and prospect of pesticide residue detection ability verification in agricultural products [J]. Qual Saf Agric Prod, 2012, (4): 41–43.

[3] 张冷思, 徐春奎, 丁立彤, 等. 浅析农药残留检测能力验证注意事项[J]. 中国检验检疫, 2018, (4): 71–72.
Zhang LS, Xu CK, Ding LT, *et al.* Analysis of the precautions for the validation of pesticide residue detection capability [J]. China Inspect Test, 2018, (4): 71–72.

[4] 易泽夫, 杨韶红, 邓清林, 等. 湖南省农产品质检机构能力验证工作分析及发展建议[J]. 湖南农业科学, 2018, (3): 98–102.
Yi ZF, Yang SH, Deng QL, *et al.* Analysis and development suggestions on capacity verification of agricultural product quality inspection institutions in Hunan province [J]. Hunan Agric Sci, 2018, (3): 98–102.

[5] 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 forpesticides in food [S].

[6] Bożena Ł, Ewa R, Magdalena J. Influence of QuEChERS modifications on recovery and matrix effect during the multi-residue pesticide analysis in soil by GC/MS/MS and GC/ECD/NPD [J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24(8): 7124–7138.

[7] Gisele C, Abner AS, Larissa SN. Multiresidue analysis of organochlorine pesticides in milk, egg and meat by GC–ECD and Confirmation by GC–MS [J]. Food Chem, 2014, 6(3): 71–77.

[8] 褚能明, 孟霞, 康月琼. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定茉莉花茶中 86 种农药残留[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 239–246.
Chu NM, Meng X, Kang YQ. Determination of 86 pesticide residues in Jasmine tea by disperse solid phase extraction - Gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2016, 37(24): 239–246.

[9] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination

of organophosphoruspesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides andcarbamate pesticides in vegetables and fruits [S].

[10] 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].

[11] 方海仙, 耿慧春, 梅文泉, 等. 气相色谱法测定农产品中农药残留的基质效应研究[J]. 食品质量安全检测学报, 2018, 9(14): 3770–3779.
Fang HX, Geng HC, Mei WQ, *et al.* Study on matrix effect of determination of pesticide residues in agricultural products by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(14): 3770–3779.

[12] 牙家璇, 陈廷春, 罗贵文, 等. 基质效应对蔬菜中拟除虫菊酯农药残留检测的影响[J]. 农业科技通讯, 2019, (3): 95–97.
Ya JX, Chen TC, Luo GW, *et al.* The effect of matrix effect on the determination of pyrethroid pesticide residues in vegetables [J]. Agric Sci Technol Commun, 2019, (3): 95–97.

[13] 赵建国, 孙英鸿. 气相色谱内标法测定蔬菜中的乐果[J]. 生命科学仪器, 2013, (5): 36–39.
Zhao JG, Sun YH. Determination of dimethoate in vegetables by GC internal standard method [J]. Life Sci Instrum, 2013, (5): 36–39.

[14] 高艺溪, 陈萍虹, 聂丹丹, 等. 气相色谱-串联质谱双内标法测定茶叶中 53 种农药残留[J]. 色谱, 2018, (6): 531–540.
Gao YX, Chen PH, Nie DD, *et al.* Determination of 53 pesticide residues in tea by GC-MS double internal standard method [J]. Chin J Chromatogr, 2018, (6): 531–540.

[15] 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, (3): 327–337.
Zhang YY, Liu L, Li N, *et al.* Matrix effect of different vegetables in pesticide residue detection [J]. J Pestic Sci, 2019, (3): 327–337.

[16] 商鲁宁. 农药残留检测过程中基质效应的研究进展[J]. 安徽农业科技, 2017, (12): 73–75.
Shang LN. Research progress of matrix effect in pesticide residue detection [J]. Anhui Agric Sci Technol, 2017, (12): 73–75.

[17] ISO 13528:2015 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法[Z].
ISO 13528:2015A statistical method for capability verification using interlaboratory comparisons [Z].

[18] 果蔬汁中氯氰菊酯、多效唑、哒螨灵的测定能力验证技术报告[Z].
Technical report on the determination of cypermethrin, paclobutrazol and pyridaben in fruit and vegetable juice [Z].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



吴 景, 农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。
E-mail: 250852741@qq.com

张贵群, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留检测技术。
E-mail: 274702782@qq.com