

基于酶抑制法农药残留检测仪的校准方法研究

许俊斌^{1,2}, 周瑾艳^{1,2*}, 朱峻青¹, 陈明祎^{1,2}, 花秀兵¹, 王世超¹, 廖泽荣¹,
陈玲^{1,2}, 黄彦捷^{1,2}

(1. 广东省计量科学研究院, 华南国家计量测试中心, 广州 510405;
2. 广东省质量监督环境化学分析仪器检验站(广州), 广州 510405)

摘要: 目的 研究一种适用于胆碱酯酶试剂盒比色法原理的农药残留检测仪的校准方法。**方法** 通过对农药残留检测仪的波长稳定性及示值误差, 透射比示值误差及重复性、通道差异、灵敏度等性能指标的实验和研究, 建立该特定原理的农药残留检测仪的校准方法。**结果** 起草农药残留检测仪校准规范, 提出了仪器的校准项目与技术指标, 确定了校准用的仪器设备, 设计了完备的校准方法, 使农药残留检测仪的量值溯源准确、可靠。**结论** 制订国家统一的计量校准规范, 完善农药残留检测仪的量值溯源体系, 为统一相关量值发挥重要的作用。

关键词: 农药检测仪; 酶抑制法; 有机磷; 胆碱酯酶; 氨基甲酸酯

Research on calibration method of pesticide residue detector based on enzyme inhibition method

XU Jun-Bin^{1,2}, ZHOU Jin-Yan^{1,2*}, ZHU Jun-Qing¹, CHEN Ming-Yi^{1,2}, HUA Xiu-Bing¹,
WANG Shi-Chao¹, LIAO Ze-Rong¹, CHEN Ling^{1,2}, HUANG Yan-Jie^{1,2}

(1. South China National Centre of Metrology, Guangdong Provincial Institute of Metrology, Guangzhou 510405, China;
2. Guangdong Quality Supervision Environmental Chemical Analysis Instrument Inspection Station,
Guangzhou 510405, China)

ABSTRACT: Objective To study a calibration method of pesticide residue detector suitable for the principle of cholinesterase kit colorimetric method. **Methods** Through the experiment and research on the wavelength stability and indication error of the pesticide residue detector, the transmission error, repeatability, channel difference, sensitivity and other performance indicators, the calibration method of the pesticide residue detector with this specific principle was established. **Results** The calibration specification of pesticide residue detector was drafted, the calibration items and technical indexes of the instrument were put forward, the instrument and equipment for calibration were determined, and the complete calibration method was designed, so that the traceability of pesticide residue detector was accurate and reliable. **Conclusion** The formulation of national uniform measurement and calibration standards, the improvement of the traceability system of pesticide residue detectors, play a due role in unifying the relevant quantities.

KEY WORDS: pesticide detector; enzyme inhibition method; organophosphorus; cholinesterase; carbamate

基金项目: 广东省科技计划项目(2016A040403072)、广东省质量技术监督局科技项目(2016PZ15)

Fund: Supported by the Technical Project of Guangdong Science and Technology Department (2016A040403072) and the Technical Project of Guangdong Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision (2016PZ15)

*通讯作者: 周瑾艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为化学计量及标准物质。E-mail: zhoujy@scm.com.cn

*Corresponding author: ZHOU Jin-Yan, Master, Senior Engineer, Guangdong Provincial Institute of Metrology, South China National Centre of Metrology, Guangzhou 510405, China. E-mail: zhoujy@scm.com.cn

1 引言

食品安全领域历来是国计民生的重要组成部分。如何建立完善的食品安全溯源体系是摆在我们面前的重要任务^[1,2]。标准物质的研发和计量技术规范的及时制修订是当前计量发展的重中之重。从法规体系来讲,国家计量体系通过计量法规和量传体系对测量保证,标准物质是量传的基础。无论是标准物质还是计量法规,都还存在很大缺口,量传体系还需要做大量的工作。研制标准物质,制定校准规范,为食品安全监控机构提供可观、准确、可接受的测量数据,有效解决食品安全领域中的质量和监督问题,有效保障让老百姓吃到放心菜等国计民生的大问题^[3,4]。

蔬果中的农药残留超标问题是影响食品安全的重要因素之一^[5-7]。农药残留检测仪(酶抑制法)因准确率高、时间短等特点,在农产品质量安全检测领域(包括政府工商部门)得到了广泛的应用。然而各厂家仪器间技术指标混乱不一、仪器质量参差不齐,国家亦未有统一的技术规范与溯源方法,极大地影响了检测数据的准确性与统一性,给食品安全监测与人民群众的安全健康带来隐患^[8-12]。

在一定条件下,有机磷和氨基甲酸酯类农药对胆碱酯酶正常功能有抑制作用,其抑制率与农药的浓度呈正相关,并遵守朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律^[13-15]。农药残留检测仪根据该原理,对蔬果中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留进行检测^[16-18]。目前大量的农药残留检测仪广泛应用于农产品质量安全监测领域,更是食品卫生监督、卫生防疫、市场监管的必备仪器,关系到医疗健康、民生安全。但由于相应的标准物质、计量校准规范缺失,这些仪器都是实验室在做内部质控。内部质控是仪器生产厂家提供的,不同的厂家方法各异,许多检验数据都缺乏可比性,监督缺失导致检验结果失控,难以为下一步的统计、执法提供可靠的依据。如同一农场出产的蔬菜在 2 台农药残留检测仪上进行检测,有可能得到截然相反的结果,这是由于没有统一的量值准确可靠的标准物质和校准技术依据,各厂家仪器的测量结果不一致导致。因此,农药残留检测仪需要规范的计量校准,以实现统一监管,保障民生安全。

国务院《计量发展规划(2013-2020 年)》中明确指出食品安全领域为国家标准物质研究和研制的重点领域和重点方向,要加强食品安全领域的量传溯源技术和方法研究。起草农药残留检测校准规范,建立计量校准方法,提高量值溯源传递的可操作性,健全量值溯源体系,推动民生计量的发展。

本文主要研究适用于胆碱酯酶试剂盒比色法原理的农药残留检测仪的校准方法,分别进行农药残留检测仪的波长稳定性及示值误差,透射比示值误差及重复性、通道差异、灵敏度等性能指标的实验和研究,通过实验寻找到性能稳定、在 410 nm 附近有特征吸收的液体与固体标准

物质代替不稳定的农药显色物质样品,建立一种完备的农药残留检测仪校准方法。使用该方法校准后的农药残留检测仪可满足有机磷和氨基甲酸酯类农药的日常快速检测的准确性与量值统一要求。在此基础上,起草了国内首份农药检测相关的国家计量校准规范^[19-21],以期完善农药残留检测仪的量值溯源体系,为食品安全监测领域提供重要的技术支撑。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 实验原料

磷酸氢二钠、无水磷酸氢二钾、重铬酸钾(优级纯,北京百灵威科技有限公司);甲胺磷标准物质(GBW(E)061399)、灭多威标准物质(GBW(E)060546)(中国计量院)。实验用水为 3 次纯化水(反渗透、离子交换、石英器蒸馏),已经处理去除二氧化碳。

2.1.2 实验仪器

QE65 pro 型光纤光谱仪(测量范围应能覆盖 350~450 nm,波长最大允许误差:±3.0 nm,深圳市迈昂科技有限公司);光谱中性滤光片(在测量波长下透射比标称值约为 10%、20%、30%,相对扩展不确定度不大于 1.0%($k=2$),清河县海纳计量设备科技有限公司);秒表(最小分度值 0.1 s,瑞士 SEWAN 世运秒表公司);1000 mL 的 A 级容量瓶(天津市天科玻璃仪器制造有限公司);CPA225D 电子天平($d=0.01$ mg,北京赛多利斯公司);705000 电动移液器(法国 Brand 公司);SW-CJ-1F 百级洁净台(苏州安泰空气技术有限公司);SPR-88 农药残留检测仪(农业部蔬菜品质监督检验测试中心)。

以上仪器设备和使用的玻璃器皿都经过法定计量机构检定或校准确保满足要求。

2.2 计量特性

2.2.1 波长误差

根据国家规范 JJF 1729-2018《农药残留检测仪国家校准规范》^[22],波长最大允许误差为±10 nm。波长示值误差以重复 3 次测量光源的峰值波长的平均值与标称值之差计算。把光纤光谱仪的探头依次置于样品室的各个通道中,测量检测仪的峰值波长,重复 3 次。按式(1)计算波长误差,以所检通道中最大值为仪器波长误差:

$$\Delta\lambda = \bar{\lambda}_i - \lambda_s \quad (1)$$

式中: $\bar{\lambda}_i$ —3 次测量波长的平均值, nm; λ_s —波长标称值, nm。

2.2.2 透射比示值误差和重复性

用透射比标称值约为 10%、20%、30%的中性滤光片,依次放入样品室每个通道中,重复测量透射比 3 次。按式(2)依次计算每个通道每块滤光片透射比示值误差,以所检

通道中最大值为仪器透射比示值误差。

$$\Delta T = \bar{T}_i - T_s \quad (2)$$

式中: \bar{T}_i —每块透射比滤光片 3 次测量的平均值, %;
 T_s —每块透射比滤光片标称值, %。

按式(3)计算每块滤光片透射比重复性:

$$\delta_T = T_{\max} - T_{\min} \quad (3)$$

式中: T_{\max} , T_{\min} —每块滤光片 3 次测量透射比的最大值与最小值, %。

对仅有吸光度显示的仪器, 可把吸光度测量值根据朗伯-比尔定律换算成透射比, 再进行计算。透射比最大允许误差为 $\pm 2.0\%$, 重复性不大于 0.5%。

2.2.3 稳定性

以空气为测量对象, 调节零位, 记录初始值, 每 2 min 读取检测仪显示值。10 min 内吸光度相对初始值变化最大值与初始值之差即为仪器的稳定性。10 min 内吸光度最大变化不超过 ± 0.01 。

2.2.4 通道间差异

将 100 mg/L 的重铬酸钾溶液放入样品室每个通道中, 测量溶液吸光度。按式(4)计算全部通道中最大值与最小值之差:

$$\Delta A = A_{\max} - A_{\min} \quad (4)$$

式中: ΔA —通道间吸光度差异; A_{\max} —全部通道测得的最大吸光度; A_{\min} —全部通道测得的最小吸光度。

通道间的吸光度差异最大不超过 0.05。

2.2.5 灵敏度

灵敏度采用抑制率表示, 不应小于 50%。按照检测仪使用说明书要求, 采用 0.8 mg/L 的甲胺磷和 0.8 mg/L 灭多威农药标准溶液进行检测, 读取标准溶液与对照溶液 3 min 吸光度变化值, 重复 3 次计算平均值, 按式(5)计算抑制率。

$$IR = \frac{\overline{\Delta A_c} - \overline{\Delta A_t}}{\overline{\Delta A_c}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: IR —抑制率; $\overline{\Delta A_c}$ —对照溶液反应 3 min 吸光度变化值的 3 次测量平均值; $\overline{\Delta A_t}$ —标准溶液反应 3 min 吸光度变化值的 3 次测量平均值。

3 结果与分析

3.1 波长误差

实验选取 4 个品牌 16 个不同型号的仪器做测试, 结果如表 1 所示。

3.2 透射比示值误差和重复性

本研究选用了 3 种不同透过率的光谱中性滤光片作为参考物质, 同时选取 13 个型号的仪器进行测试, 分别得到了透射比示值误差和重复性结果, 如表 2 所示, 最大误差为 -1.1% , 基本上都能符合 $\pm 2\%$ 的技术要求。

3.3 稳定性

由于进行研究的各型号仪器出厂时间较短, 光源比较稳定, 从表 3 数据上看, 稳定性也都比较好, 吸光度最大漂移仅为 0.003, 但考虑到实际使用中有可能遇到出厂时间较长的仪器, 适度将指标放到 ± 0.01 。

表 1 各型号农药残留测试仪波长示值误差测试数据
 Table 1 Test data of wavelength indication error of various pesticide residue testers

型号	编号	波长示值误差/nm
NC800	N8A1701004	-7.2
NC810	N81A17003	+1.3
NC890	N89A16009	-6.3
YR-100	V902	-3.1
YR-100	V744	-3.1
YR-100plus	V069	-2.8
YR-100plus	V146	+1.3
YR-600Plus	GPSB1205	-3.6
YR-600Plus	V301	-3.2
LZ-3000	15010023	-6.4
LZ-4000	16040005	-5.7
LZ-6000	15100068	+0.7
LZ-7000	16090003	-0.6
GDYN-303S	N101605003	+4.4
GDYN-308S	N111607211	+4.4
GDYN-106SD	N021609011	+5.2

上述型号的仪器测试结果显示, 波长示值误差最大值为 -7.2 nm, 小于 10 nm, 满足规范要求。但各品牌仪器的测量值具有较大差异性, 且同一品牌的不同型号差异也较大。可能各厂家在选用光源时执行的标准和技术指标不同, 质量控制水平也存在差异性。

表 2 农药残留仪透射比示值误差实验数据
 Table 2 Data of transmission error of pesticide residue analyzer

型号	编号	透射比示值误差/%	透射比重复性/%
NC800	N8A1701004	-1.1	0.1
NC810	N81A17003	+1.2	0.2
NC890	N89A16009	-1.6	0.2
YR-100	V902	+0.6	0.2
YR-100	V744	+0.6	0.5
YR-100plus	V069	+0.6	0.4
YR-100plus	V146	+0.6	0.2
YR-600Plus	GPSB1205	+0.9	0.1
YR-600Plus	V301	+1.0	0.2
LZ-3000	15010023	+0.9	0.4
LZ-4000	16040005	+0.8	0.2
LZ-6000	15100068	+0.9	0.3
LZ-7000	16090003	+0.8	0.2

表 3 农药残留仪稳定性实验数据
Table 3 Data of stability of pesticide residue analyzer

型号	编号	最大值/ Abs	最小值/ Abs	稳定性/ (10 min, Abs)
NC800	N8A1701004	0.002	0.000	0.002
NC810	N81A17003	0.000	0.000	0.000
NC890	N89A16009	0.000	0.000	0.000
YR-100	V902	0.000	0.000	0.000
YR-100	V744	0.000	0.000	0.000
YR-100plus	V069	0.000	0.000	0.000
YR-100plus	V146	0.000	0.000	0.000
YR-600Plus	GPSB1205	0.000	0.000	0.000
YR-600Plus	V301	0.000	0.000	0.000
LZ-3000	15010023	0.000	0.000	0.000
LZ-4000	16040005	0.000	0.000	0.000
LZ-6000	15100068	0.000	0.000	0.000
LZ-7000	16090003	0.000	0.000	0.000
GDYN-303S	N101605003	0.000	0.002	0.002
GDYN-308S	N111607211	0.000	0.003	0.003
GDYN-106SD	N021609011	0.000	0.002	0.002

3.4 通道间差异

通过实验, 本研究选择了 100 mg/L 的重铬酸钾溶液作为评价通道间差异的参考物质。通道间差异各型号仪器测试数据差别较大, 差异值最大的达到 0.039, 差异值最小的为 0.006(如表 4)。主要原因估计与各厂家的仪器设计结构与光源选用的一致性有关系。

表 4 各型号的通道间差异
Table 4 Differences between channels of different models

型号	编号	通道间差异/Abs
NC800	N8A1701004	0.015
NC810	N81A17003	0.024
NC890	N89A16009	0.026
YR-100	V902	0.039
YR-100	V744	0.022
YR-100plus	V069	0.021
YR-100plus	V146	0.030
YR-600Plus	GPSB1205	0.030
YR-600Plus	V301	0.020
LZ-3000	15010023	0.030
LZ-4000	16040005	0.040
LZ-6000	15100068	0.024
LZ-7000	16090003	0.028
GDYN-303S	N101605003	0.006
GDYN-308S	N111607211	0.028
GDYN-106SD	N021609011	0.014

3.5 灵敏度

抑制率数据的结果表明(详见表 5), 各厂家的仪器对同一规格, 同一浓度的农药标准物质测试结果各不相同, 例如对 0.8 mg/kg 的甲胺磷, 测试结果在 56.6%~83.8%之间, 但均能符合 $\geq 50\%$ 的技术要求。同一厂商不同型号的仪器测量结果相对接近, 可推断影响结果的主要因素是各个厂商所适配的试剂包差异。日常使用中应注意选用与仪器相适应、有效期内的试剂盒^[23]。

表 5 农药标准物质的抑制率测试结果
Table 5 Test results of inhibition rate of pesticide reference materials

型号	编号	标准物质/ (mg/kg)	抑制率测试 结果/%
NC800	N8A1701004	灭多威 0.1	78.2
		甲胺磷 0.8	76.5
NC810	N81A17003	灭多威 0.1	79.8
		甲胺磷 0.8	76.5
NC890	N89A16009	灭多威 0.1	78.1
		甲胺磷 0.8	74.4
YR-100	V902	灭多威 0.1	55.3
		甲胺磷 0.8	57.1
YR-100	V744	灭多威 0.1	56.3
		甲胺磷 0.8	57.4
YR-100plus	V069	灭多威 0.1	56.3
		甲胺磷 0.8	57.4
YR-100plus	V146	灭多威 0.1	56.6
		甲胺磷 0.8	59.2
YR-600Plus	GPSB1205	灭多威 0.1	54.8
		甲胺磷 0.8	57.6
YR-600Plus	V301	灭多威 0.1	55.2
		甲胺磷 0.8	56.6
LZ-3000	15010023	灭多威 0.1	57.8
		甲胺磷 0.8	62.0
LZ-4000	16040005	灭多威 0.1	51.0
		甲胺磷 0.8	59.7
LZ-6000	15100068	灭多威 0.1	58.9
		甲胺磷 0.8	65.1
LZ-7000	16090003	灭多威 0.1	57.1
		甲胺磷 0.8	63.0
GDYN-303S	N101605003	灭多威 0.1	67.6
		甲胺磷 0.8	83.8
GDYN-308S	N111607211	灭多威 0.1	67.6
		甲胺磷 0.8	83.8
GDYN-106SD	N021609011	灭多威 0.1	67.6
		甲胺磷 0.8	83.8

3.6 不确定度分析

3.6.1 透射比示值误差不确定度

根据透射比测量的数学模型(公式 2)和不确定度传播率, 测量值 \bar{T}_i 与 T_s 彼此不相关, 则得到:

$$u_c^2(\Delta T) = c_1^2 u^2(\bar{T}_i) + c_2^2 u^2(T_s) \quad (6)$$

因此, 透射比示值误差的不确定度可计算如下:

$$u(\Delta T) = \sqrt{u^2(\bar{T}_i) + u^2(T_s)} \quad (7)$$

从滤光片的证书得到相对扩展不确定度为: $U_{\text{rel}} = 1.0\%, k = 2$

$$u(T_s) = 30\% \times 1.0\% / 2 = 0.15\% = 30\% \times 1.0\% / 2 = 0.15\% \quad (8)$$

测量重复性引入的不确定度由极差计算法, 分别用 10%、20%、30% 滤光片对仪器进行测量, 每块重复测量 3 次, 极差为 0.2%:

$$u(\bar{T}_i) = \frac{0.2\%}{1.69 \times \sqrt{3}} = 0.07\% \quad (9)$$

则合成总的不确定度为:

$$u(\Delta T) = \sqrt{u^2(\bar{T}_i) + u^2(T_s)} = \sqrt{0.15\%^2 + 0.07\%^2} = 0.17\% \quad (10)$$

取 $k = 2$, 扩展不确定度: $U = 0.4\%$ 。

3.6.2 波长示值误差不确定度

根据波长示值误差测量的数学模型(公式 1)和不确定度传播率, 测量值 $\bar{\lambda}_i$ 与 λ_s 彼此不相关, 则得到:

$$u_c^2(\Delta \lambda) = c_1^2 u^2(\bar{\lambda}_i) + c_2^2 u^2(\lambda_s) \quad (11)$$

因此, 波长示值误差的不确定度可计算如下:

$$u(\Delta \lambda) = \sqrt{u^2(\bar{\lambda}_i) + u^2(\lambda_s)} \quad (12)$$

从光谱仪的证书得到光谱仪波长示值误差为: $\pm 3 \text{ nm}$ 。

$$u(\lambda_s) = 3 / \sqrt{3} = 1.732 \text{ nm} \quad (13)$$

测量重复性引入的不确定度由极差计算法, 取极差为 0.08 nm:

$$u(\bar{\lambda}_i) = \frac{0.08}{1.69 \times \sqrt{3}} = 0.028 \text{ nm} \quad (14)$$

则合成总的不确定度为:

$$u(\Delta T) = \sqrt{u^2(\bar{T}_i) + u^2(T_s)} = \sqrt{0.15\%^2 + 0.07\%^2} = 0.17\% \quad (15)$$

取 $k = 2$, 扩展不确定度: $U = 3.5 \text{ nm}$ 。

3.6.3 灵敏度校准不确定度

根据灵敏度测量的数学模型(公式 5)和不确定度传播率, 测量量 ΔA_c 与 ΔA_t 彼此不相关则得到:

$$u_{\text{rel}}^2(IR) = c_1^2 u_{\text{rel}}^2(\Delta A_c) + c_2^2 u_{\text{rel}}^2(\Delta A_t) \quad (16)$$

因此, 灵敏度的不确定度可计算如下:

$$u_{\text{crel}}(IR) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\Delta A_c) + u_{\text{rel}}^2(\Delta A_t)} \quad (17)$$

标准溶液反应 3 min 吸光度变化值 ΔA_t 的不确定度由有证标准物质引入的不确定度和测量重复性引入, 查有证标准物质的扩展不确定度为 5%, $k = 2$:

$$u_{\text{rel}}(\Delta A_{t1}) = 5\% / 2 = 2.5\% \quad (18)$$

由环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的相对标准不确定度, 可采用 A 类评定。按要求分别配制 10 份标准溶液, 读取溶液反应 3 min 吸光度变化值, 计算其相对标准偏差为 3.2%。按校准规范实际重复测量 3 次,

$$\text{故: } u_{\text{rel}}(\Delta A_{t2}) = \frac{3.2\%}{\sqrt{3}} = 1.8\%$$

$$u_{\text{rel}}(\Delta A_t) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\Delta A_{t1}) + u_{\text{rel}}^2(\Delta A_{t2})} = \sqrt{(2.5\%)^2 + (1.8\%)^2} = 3.1\% \quad (19)$$

对照溶液反应 3 min 吸光度变化值 ΔA_c 的不确定度由测量重复性引入, 按要求分别配制 10 份对照溶液, 读取溶液反应 3 min 吸光度变化值, 计算其相对标准偏差为 1.6%, 按校准规范实际重复测量 3 次, 故:

$$u_{\text{rel}}(\Delta A_c) = 1.6\% / \sqrt{3} = 0.9\% \quad (20)$$

则合成总的不确定度为:

$$u_{\text{crel}}(IR) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\Delta A_c) + u_{\text{rel}}^2(\Delta A_t)} = 3.23\% \quad (21)$$

取 $k = 2$, 扩展不确定度: $U = 6.5\%$ 。

4 结论

本研究经过对农药残留检测仪的波长稳定性及示值误差, 透射比示值误差及重复性、通道差异、灵敏度等性能指标的实验和研究, 通过实验寻找到性能稳定、在 410 nm 附近有特征吸收的液体和固体标准物质代替不稳定的农药显色物质样品, 避免反应试剂的参与, 减少上机检测时试剂处理步骤, 建立起一套适用于胆碱酯酶试剂盒比色法原理的农药残留检测仪的校准方法并由此制订了国内第一份农药残留检测相关的国家校准规范(JJF 1729-2018)^[15]。该国家校准规范, 提出仪器的校准项目与技术指标, 完善农药残留检测仪的量值溯源体系, 使农药残留检测仪的测量结果具有可比性。本研究应用的推广为农产品生产加工、食品卫生监督、卫生防疫、市场监管等领域用的农药残留检测仪能正常使用提供了有力的技术支撑, 对农药残留检测数据的可溯源性与可比性提供了坚强的技术保障。

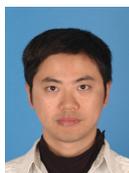
参考文献

- [1] 李秀琴, 逯海, 李红梅, 等. 食品安全化学计量技术与标准物质发展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, (15): 3891-3896.
- Li XQ, Lu H, Li HM, et al. Development of food safety chemical metrology technology and standard material [J]. J Food Saf Qual, 2018, (15): 3891-3896.
- [2] Olivares IRB, Souza GB, Nogueira ARA, et al. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis-Focus on food, water, soil, and sediment matrices [J]. Trend Anal Chem, 2018, 100.
- [3] 周瑾艳, 黄彦捷, 白英臣, 等. 差示扫描量热法和质量平衡法测定林丹的纯度[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3932-3937.
- Zhou JY, Huang YJ, Bai YC, et al. Determination of purity of Lindan by differential scanning calorimetry and mass balance [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 3932-3937.

- [4] 杨清华, 李跑, 杜国荣, 等. 食品中多农药残留分析研究进展[J]. 农产品加工, 2020, (1): 68–72.
Yang QH, Li P, Du GR, *et al.* Research progress in analysis of multi-pesticide residues in food [J]. *Farm Prod Process*, 2020, (1): 68–72
- [5] 朱盼, 苗虹, 杜娟, 等. 食品中农药多残留检测新技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 3–10
Zhu P, Miao H, Du J, *et al.* Progress on multi-residue determination of pesticides in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(1): 3–10.
- [6] 黄秋婷, 谢俊平, 刘冬豪, 等. 食品中菊酯类农药残留检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4):1254–1260.
Huang QT, Xie JP, Liu DH, *et al.* Research progress of detection techniques for pyrethroid pesticide residues in foods[J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(4): 1254–1260.
- [7] 郭栋梁, 滕晶. 食品安全检测技术在农产品农药残留检测中的应用分析[J]. 农业技术与装备, 2020, (1): 52–53.
Guo DL, Teng J. Analysis of the application of food safety detection technology in the detection of pesticide residues in agricultural products [J]. *Agric Technol Equip*, 2020, (1): 52–53.
- [8] 张少倩. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法监测地表水中 5 种有机氯农药残留[J]. 化学分析计量, 2019, 28(4): 72–75.
Zhang SQ. Detection of 5 organochlorine pesticide residuals in surface water by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2019, 28(4): 72–75.
- [9] 李柱梅, 王毅红, 朱其丛, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定香菇中 29 种农药残留[J]. 化学分析计量, 2019, 28(3): 68–73.
Li ZM, Wang YH, Zhu QC, *et al.* Determination of 29 pesticide residues in lentinusedodes by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2019, 28(3): 68–73.
- [10] 张嘉楠, 曹秀梅, 王爱卿. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 57 种农药残留量[J]. 化学分析计量, 2018, 27(4): 60–65.
Zhang JN, Cao XM, Wang AQ. Determination of 57 pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2018, 27(4): 60–65.
- [11] 赵芳, 李为琴, 段江莲, 等. 量子点传感器在农药残留检测中的应用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(9): 213–220.
Zhao F, Li WQ, Duan JL, *et al.* Review on the application of quantum dot-sensors in the detection of pesticides [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(9): 213–220.
- [12] 王多加, 胡祥娜, 周向阳, 等. 蔬菜农药残留快速检测技术—胆碱酯酶速测卡法[J]. 食品科学, 2003, (6): 109–113.
Wang DJ, Hu XN, Zhou XY, *et al.* A rapid testing method of pesticides residue in vegetables—The method of cholinesterase fast testing card [J]. *Food Sci*, 2003, (6): 109–113.
- [13] 侯晓艳, 姜露, 叶麟, 等. 纯化方式对麦麸酯酶农药检测效能的影响[J]. 基因组学与应用生物学, 2019, 38(1): 276–282.
Hou XY, Jiang L, Ye L, *et al.* Effect of purification methods on detection efficiency of wheat bran esterase pesticides [J]. *Genom Appl Biol*, 2019, 38(1): 276–282.
- [14] 栾云霞, 李杨, 平华, 等. 基于酶抑制法的农药残留快速检测仪器现状及评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(6): 690–694.
Luan YX, Li Y, Ping H, *et al.* Development and effective evaluation of rapid detection instruments of pesticide residues in fruits and vegetables based on enzyme inhibition method [J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 3(6): 690–694.
- [15] 杜美红, 孙永军, 汪雨, 等. 酶抑制-比色法在农药残留快速检测中的研究进展[J]. 食品科学, 2010, (17): 462–466.
Du MH, Sun YJ, Wang Y, *et al.* Advances in the application of enzyme inhibition/colorimetric assay to the rapid detection of pesticide residues [J]. *Food Sci*, 2010, (17): 462–466.
- [16] 张少恩, 桑丽雅, 王振国, 等. 有机磷农药快速检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2629–2633.
Zhang SE, Sang LY, Wang ZG, *et al.* Research progress on rapid detection methods of organophosphorus pesticides [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(9): 2629–2633.
- [17] 欧阳倩. 果蔬中氨基甲酸酯类农药残留快速检测方法的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2019, (9): 87–88.
Ou YQ. Research progress in determination methods of carbamate pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2019, (9): 87–88.
- [18] GB/T 5009.199-2003 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测[S].
GB/T 5009.199-2003 Rapid determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables [S].
- [19] JJG 178-2007 紫外、可见、近红外分光光度计[S].
JJG 178-2007 Ultraviolet, visible and near infrared spectrophotometer [S].
- [20] ISO Guide 35 Reference materials-General and statistical principles for certification [S].
- [21] JB/T 12967-2016 有机磷和氨基甲酸酯农药残留快速检测仪[S].
JB/T 12967-2016 Rapid detector for organophosphorus and carbamate pesticide residues [S].
- [22] JJF 1729-2018 农药残留检测仪校准规范[S].
JJF 1729-2018 Calibration specification for pesticide residue detector [S].
- [23] 苏鹤, 罗俊霞, 赵建波. 一种商品化酶抑制-比色法快速检测农药残留试剂盒对 10 种有机磷农药的敏感性测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5512–5516.
Su H, Luo JX, Zhao JB. Sensitivity testing of 10 organophosphorus pesticides by a commercial enzyme inhibition-colorimetry test kit for rapid detection of pesticide residues [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(16): 5512–5516.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



许俊斌, 高级工程师, 主要研究方向为化学计量及标准物质研究。
E-mail: johnban@139.com



周瑾艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为化学计量及标准物质研究。
E-mail: zhoujinyan2005@163.com