

黄瓜中毒死蜱残留基体标准物质的研制

成长玉, 钟慈平, 黄丽娟, 黄 瑛, 余晓琴*

(四川省食品药品检验检测院, 成都 611731)

摘 要: 目的 建立黄瓜中毒死蜱残留基体标准物质的研制方法。**方法** 选择符合标准物质研制要求的新鲜黄瓜为研制对象, 经过预冻干、添加、混匀、二次冻干、过筛、包装及辐照灭菌, 采用气相色谱-串联质谱法测定, 同位素内标法定量, 经均匀性和稳定性检验后, 采取多家实验室合作定值的方式进行定值。**结果** 通过 11 家独立实验室合作定值及不确定度评估, 毒死蜱的特性值为 (0.403 ± 0.033) mg/kg($k=2$)。**结论** 获得的样品均匀性和稳定性良好, 适用于黄瓜中毒死蜱检测过程的方法研制和质量控制。

关键词: 标准物质; 黄瓜; 毒死蜱; 定值; 不确定度

Preparation of matrix reference material for chlorpyrifos residues in cucumber

CHENG Chang-Yu, ZHONG Ci-Ping, HUAGN Li-Juan, HUAGN Ying, YU Xiao-Qin*

(Sichuan Institute for Food and Drug Control, Chengdu 611731, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the preparation of chlorpyrifos residues in cucumber. **Methods** Fresh cucumber which meets the requirements of reference material development was selected as the research object, after pre freeze-drying, adding, mixing, secondary freeze-drying, screening, packaging and irradiation sterilization, the cucumber was determined by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) and quantified by isotope internal standard method. After homogeneity and stability test, the value was determined by cooperation of several laboratories. **Results** The property value and expanded uncertainty of chlorpyrifos was (0.403 ± 0.033) mg/kg ($k=2$), certified by 11 independent laboratories. **Conclusion** The uniformity and stability of the samples are good, which is suitable for the development of the method and quality control of chlorpyrifos poisoning in cucumber.

KEY WORDS: reference material; cucumber; chlorpyrifos; certification; uncertainty

1 引 言

标准物质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^[1], 是分析检测过程中质量保证的基础, 以确保检测方法 & 数据可靠性、可比性与可追溯性^[2]。基体标准物质是具有实际样品特性的标准物质^[1], 即目标物与基体结合与真实检测样

品一致, 可用于食品分析方法确认和实验室质量控制, 可有效避免基体效应对物质成分分析的影响, 对食品质量安全具有重要意义^[3-5]。

截至 2018 年 6 月底, 我国标准物质总量 11087 种, 其中食品标准物质 597 种(含纯度、液体、基体标准物质)^[6], 关于农药类基体标准物质的研究则更为较少, 基体主要集中在茶叶、浓缩苹果汁、贻贝、牡蛎、鲑鱼等几个方面, 且

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1601300)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFC1601300)

*通讯作者: 余晓琴, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 113343838@qq.com

*Corresponding author: YU Xiao-Qin, Senior Engineer, Sichuan Institute for Food and Drug Control, No.8, Xinwen Road, Gaoxinxi District, Sichuan 611731, China. E-mail: 113343838@qq.com

农药种类多为拟除虫菊酯类、有机氯、多氯联苯方面^[7,8]。目前, 因价格低廉等原因, 毒死蜱作为替代甲胺磷等高毒有机磷农药, 已成为有机磷类杀虫剂的主导品种^[9-12]。而随着应用的广泛, 毒死蜱在蔬菜上残留问题逐渐凸显, 也常见有毒死蜱不合格信息发布。毒理学研究表明: 毒死蜱可能对人类及生态环境具有潜在毒性, 还具有内分泌干扰作用^[13,14]。许多国家对农产品, 特别是蔬菜上的毒死蜱残留量进行了严格的规定, 如日本和欧盟规定黄瓜中毒死蜱残留限量均为 0.05 mg/kg^[15], 中国现行标准规定毒死蜱在黄瓜中的最大残留限量为 0.1 mg/kg^[16]。因此, 准确监控和检测蔬菜中毒死蜱残留具有重要意义。

蔬菜基质含水率较高, 而毒死蜱对温度极为敏感, 所以制备该标准物质最为关键的是保证基质不变质和目标物含量的稳定, 常规方法是通过添加防腐剂抑菌进而延长样品基质的保存期, 但无法长时间保证含量稳定。本研究突破常规方法, 采用二次冻干和辐照灭菌工艺制得黄瓜冻干粉, 既能最大程度保证基质原有成分不被破坏, 又始终控制水分含量低于 5%, 截至目前, 该毒死蜱标准物质已稳定保存 6 个月。现阶段, 尚未见黄瓜中毒死蜱基体标准物质研制的报道。本文介绍了以黄瓜为基体的毒死蜱标准物质的研制过程, 方法操作简单可靠, 可以满足检测过程中的方法验证和质量控制需求。

2 材料与amp;方法

2.1 材料

2.1.1 仪器与试剂

黄瓜来自农场种植的未喷洒农药的新鲜黄瓜。
TQ8050 气相色谱-三重四极质谱联用仪(配有 EI 源, 日本 SHIMADZU 公司); ME204 分析天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); IKA MS3 漩涡混合器(德国 IKA 公司); N1-50 氮吹仪(可控温, 上海屹尧仪器科技发展有限公司); X3R 离心机(美国 Thermo 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

甲醇中毒死蜱溶液标准物质(GBW(E)081141, 标准值: 1.00 mg/mL, 相对扩展不确定度为 4%, $k=2$, 中国计量科学研究院); 毒死蜱-D₁₀(纯度: 94.7%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 乙腈、乙酸乙酯(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 实验用水为超纯水(美国 Millipore 公司)。材料: QuEChERS 提取包(型号: 5982-5650)、QuEChERS 净化包(型号: 5982-5056)(美国 Agilent 公司)。

2.1.2 样本制备

称取空白阴性黄瓜 26 kg, 将黄瓜去掉花梗和柄部, 手动切片并用破壁机搅成糊状, 将黄瓜糊倒入冻干仪托盘中平铺, 进行冻干, 出仓研磨, 过 50 目筛。取黄瓜粉和水按照 1:8 比例混合, 成糊状具有一定流动性即可。取 600 g 黄瓜糊, 准确加入适量毒死蜱标准溶液(1 mg/mL), 混合

15 min, 再加入空白黄瓜糊 600 g, 搅拌 15 min, 再加入空白黄瓜糊 1.2 kg, 搅拌 30 min, 再加入空白黄瓜糊 2.4 kg, 搅拌 30 min; 最后加入剩余空白黄瓜糊约 4.6 kg, 搅拌 60 min。将搅拌完成后的样品, 分五等分放入冻干仪托盘中进行冻干。将冻干后样品取出再次进行搅碎、过 50 目筛, 之后用混匀机混匀半小时。冻干后测得样品水分含量为 3%。样品用铝箔袋抽真空包装, 2 g/袋。采用电子束辐照, 辐照剂量为 10 kgy, 辐照时间为 1 h。-15 °C 条件冷冻保存。

2.2 实验方法

2.2.1 样品分析

样品复原后的前处理方法是依据 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》^[17]。

(1)试样复原: 精密称取 0.4 g 样品(精确至 0.0001 g)于 50 mL 塑料离心管中, 以称样量 24 倍质量比例加入超纯水使其复原, 振摇使其充分混匀, 浸泡 30 min。

(2)提取与净化: 向上述复原液中准确加入内标中间液适量, 再准确加入 10 mL 乙腈、1 袋 QuEChERS 提取包, 盖上离心管盖, 剧烈涡旋振荡 1 min 后 6000 r/min 离心 5 min。吸取提取液 6 mL 至 QuEChERS 净化管中涡旋 1 min, 6000 r/min 离心 5 min 后, 精密量取 1 mL 上清液于氮吹管中吹至近干, 再精密加入 5 mL 乙酸乙酯复溶, 涡旋 30 s, 混匀, 过 0.22 μm 有机相滤膜。供 GC-MS 测定。同时, 同法制备全试剂空白溶液。

空白基质标准溶液: 精密称取 0.4 g 阴性样品于 50 mL 塑料离心管中, 其余步骤同样品处理。

(3)仪器参考条件

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)或相当者。

色谱柱温度: 起始温度 100 °C, 保持 1 min, 以 15 °C/min 升至 250 °C, 再以 50 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min。

载气: 氦气, 纯度大于等于 99.999%;

流速: 1.8 mL/min;

进样口温度: 250 °C;

进样方式: 不分流进样; 进样体积: 1 μL;

离子源: EI 源; 离子源温度: 200 °C;

检测方式: 多离子反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。

MRM 多离子条件见下表 1。

表 1 MRM 离子采集信息表
Tabel 1 MRM ion acquisition information

	母离子(m/z)	子离子(m/z)	CE/V	备注
毒死蜱	313.9	257.9	14	定量离子
	313.9	285.9	8	定性离子
	313.9	193.9	28	定性离子
毒死蜱-D ₁₀	324.1	259.9	16	内标

2.2.2 方法学验证

取空白样品 0.4 g, 置于 50 mL 离心管中, 分别精密加入适量毒死蜱标准溶液, 使其含量水平分别约为 0.2 mg/kg 和 0.6 mg/kg, 混匀, 按上述方法同法复原及处理加标样品, 制得样品加标回收测定液, 供 GC-MS/MS 测定。

2.2.3 均匀性检验

按照 JJF 1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》^[18]中关于均匀性检验的要求, 当实验总样本数小于 500 个时, 应随机抽取不少于 15 个样品进行均匀性测定。故随机抽取 15 份独立包装样品进行检测, 每袋样品独立重复测定 3 次, 样品取样量为 0.4 g。

2.2.4 稳定性检验

稳定性检验分为短期稳定性和长期稳定性检验。因样品已是避光条件, 故短期稳定性主要考察在运输过程中温度(高温和低温)对黄瓜中毒死蜱含量的影响。按照目前的物流运输速度, 运输时间一般不超过 7 d, 故考察 7 d 内的短期稳定性; 长期稳定性共进行 6 个月, 采用随机抽样的方式, 按照先密后疏的考察原则设置不同的时间点, 采用同步稳定性评估方法进行稳定性分析。

2.2.5 定 值

采用多个实验室合作定值方式进行。在国内选择 11 家在毒死蜱检测领域具有一定技术权威性的机构作为合作定值实验室, 分别编号 01~11, 每个实验室测定 2 个样品, 每个样品独立平行测定 3 次。所得数据经格拉布斯检验、科克伦检验及正态分布检验后取平均值。11 家定值机构所使用仪器的品牌和型号见表 2。

表 2 仪器品牌和型号
Tabel 2 Instrument brand and model

序号	仪器品牌	仪器型号
1	Agilent	7890A-7000C
2	Agilent	9000-7000D
3	Agilent	7890A-7000B
4	Agilent	7890B-7000D
5	Agilent	7890B-7000D
6	Agilent	7890B-7000D
7	Thermo	TSQ 8000EVO
8	Thermo	TSQ 8000EVO
9	Thermo	TSQ 8000EVO
10	SHIMADZU	TQ8040
11	SHIMADZU	TQ8050

3 结果与分析

3.1 方法学验证结果

通过添加不同含量水平的毒死蜱测定其加标回收率, 经测定, 平均回收率结果分别为 97%和 105%, 且相对标准偏差较小, 满足定值要求, 具体结果见表 3。

3.2 均匀性研究

随机抽取 15 个样品进行均匀性测定, 每个样品测定 3 个独立平行, 实验结果见表 4。对检测结果采用单因素方差分析法(F-检验)进行统计分析, 方差分析结果见表 5。

表 3 回收率测定结果
Tabel 3 Recovery results

含量水平		0.2 mg/kg						0.6 mg/kg					
名称		HS1		HS2		HS3		HS1		HS2		HS3	
回收率/%		96.3	98.7	97.5	96.9	100.2	94.6	103.9	106.8	106.9	102.5	106.3	106.2
平均回收率/%		97.4						105.4					
RSD/%		2.0						1.7					

表 4 毒死蜱均匀性检验结果表
Table 4 The homogeneity test results of chlorpyrifos

序号	组内 1	组内 2	组内 3	组内平均值	总体平均值
1	0.404	0.411	0.404	0.406	0.416
2	0.421	0.417	0.417	0.418	
3	0.424	0.417	0.437	0.426	
4	0.403	0.415	0.422	0.413	
5	0.401	0.423	0.422	0.415	
6	0.438	0.431	0.432	0.434	
7	0.412	0.419	0.431	0.421	

续表 4

序号	组内 1	组内 2	组内 3	组内平均值	总体平均值
8	0.412	0.412	0.408	0.411	0.416
9	0.401	0.421	0.411	0.411	
10	0.403	0.416	0.438	0.419	
11	0.432	0.421	0.404	0.419	
12	0.407	0.402	0.396	0.402	
13	0.407	0.416	0.434	0.419	
14	0.428	0.408	0.417	0.418	
15	0.409	0.412	0.426	0.416	

表 5 均匀性检验方差分析
Table 5 Analysis of variance in homogeneity test

	SS	df	MS	F	P-value	F crit
组间	0.0025	14	0.000179589	1.83	0.08	2.04
组内	0.0029	30	9.81825E-05			
总计	0.0055	44				

3.3 稳定性研究

(1)短期稳定性

黄瓜冻干粉因水分含量很低, 当温度高于 50 °C时, 样品基质性质将发生改变, 故模拟极端条件不宜选择过高

温度。本研究考察 40 °C+冰袋和-30 °C条件下存放 7 d 后的短期稳定性研究, 分别在第 0、1、2、4、7 d 取样检测。采用 *t* 检验法评定样品的稳定性。其检测结果和数据分析见表 6。

无论在高温(40 °C+冰袋)或低温(-30 °C)下短期稳定性的 *t* 值均小于 $t_{0.05(4)}=2.78$, 其结果未见显著差异, 未观测到不稳定, 说明所研制的基体标准物质短期是稳定的, 满足实际运输要求。

(2)长期稳定性

随机抽取基体参考物质, 分别在第 0、1、2、4、6 个月取样检测, 采用 *t*-检验法进行稳定性分析。其检测结果和数据分析见表 7。

表 6 毒死蜱短期稳定性 *t* 值分析
Table 6 Short-term stability *t*-value analysis of chlorpyrifos

考察条件	时间	测量结果/(mg/kg)			平均值/(mg/kg)	精度 <i>S</i>	<i>t</i> 值
		1	2	3	-	-	-
高温 (40 °C+冰袋)	第 0 d	0.421	0.424	0.425	0.422	-	-
	第 1 d	0.424	0.428	0.417	0.423	0.0045	0.18
	第 2 d	0.427	0.440	0.442	0.427	0.0031	1.83
	第 4 d	0.408	0.406	0.385	0.416	0.0037	1.96
	第 7 d	0.423	0.412	0.409	0.415	0.0057	1.65
低温 (-30 °C)	第 1 d	0.413	0.419	0.412	0.416	0.0035	2.23
	第 2 d	0.425	0.424	0.424	0.424	0.0023	1.09
	第 3 d	0.419	0.412	0.417	0.416	0.0034	2.26
	第 4 d	0.424	0.423	0.422	0.423	0.0025	0.35

表 7 毒死蜱长期稳定性 *t* 值分析
Table 7 Long-term stability *t*-value analysis of chlorpyrifos

时间	测量结果/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)	精度 <i>S</i>	<i>t</i> 值
	1	2	3	4	5	6	-	-	-
第 0 月	0.419	0.411	0.412	0.424	0.428	0.415	0.418	-	-
第 1 月	0.417	0.416	0.430	0.413	0.425	0.409	0.418	0.0071	0.09
第 2 月	0.429	0.421	0.428	0.407	0.416	0.423	0.421	0.0075	0.63
第 4 月	0.427	0.420	0.420	0.410	0.421	0.427	0.421	0.0065	0.78
第 6 月	0.423	0.406	0.429	0.410	0.421	0.415	0.417	0.0076	0.15

可知, 将该基体参考物质放置于-15 ℃条件下保存 6 个月, 其稳定性的 t 值均小于 $t_{0.05(10)}=2.23$, 故其变化不显著, 未观测到不稳定, 因此该基体标准物质 6 个月内是稳定的。

3.4 定值与不确定度研究

本研究中标准物质的定值邀请国内 11 家具有相关检验资质的权威检验机构合作定值, 均采用统一的有证标准物质和检验方法测定。11 家机构通过不同的仪器测得的结果见表 8。

表 8 11 家单位合作定值结果
Table 8 Cooperative fixed value of 11 laboratories

定值机构	A1	A2	A3	B1	B2	B3
01	0.363	0.372	0.352	0.372	0.363	0.353
02	0.398	0.395	0.390	0.397	0.386	0.387
03	0.369	0.370	0.366	0.368	0.368	0.366
04	0.357	0.362	0.355	0.352	0.356	0.351
05	0.430	0.427	0.403	0.429	0.402	0.421
06	0.409	0.410	0.408	0.411	0.410	0.414
07	0.479	0.475	0.469	0.478	0.453	0.448
08	0.386	0.382	0.387	0.385	0.378	0.379
09	0.410	0.418	0.405	0.423	0.412	0.429
10	0.405	0.406	0.403	0.405	0.409	0.418
11	0.425	0.453	0.458	0.449	0.460	0.452

按照 JJF 1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》^[17]统计分析, 定值结果除第 10 家单位的 B3 和第 11 家单位的 A1 数据未通过组内格拉布斯检验, 需剔除外, 其余数据均通过格拉布斯检验、科克伦检验及正态分布检验, 则取 11 家定值单位数据的总平均值(0.403 mg/kg)为该标准物质的特性量值, 且总平均值的标准偏差(0.03597)即为定值的 A 类标准不确定度。

定值结果的不确定度由 3 个部分组成, 分别为: 均匀性引起的不确定度、稳定性引起的不确定度、定值过程带

来的不确定度。根据均匀性检验分析结果可知, 标准物质样品是均匀的, 在 $S_1^2 > S_2^2$ 情况下, 均匀性引入的不确定

度分量, $u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{S_1^2 - S_2^2}{n}}$, $u_{rel(bb)} = \frac{u_{bb}}{x} = 0.01257$; 稳

定性引入的不确定度分量来自于短期稳定性 $u_{rel(s_1)}$ 和长期稳定性 $u_{rel(s_2)}$ 2 个方面, 各自的相对不确定度计算公式为:

$u_{rel(s_i)} = \frac{u_{si}}{x} = \frac{s(\beta_1)d}{x}$, 在稳定性变化趋势变化不明显的情

况下, 经计算其合成的相对不确定度分量为

$u_{rel(s)} = \sqrt{u_{rel(s_1)}^2 + u_{rel(s_2)}^2} = 0.01849$; 定值过程引入的不确

定度是 11 家定值数据平均值的标准偏差 u_A 以及定值所用毒死蜱标准物质的标准不确定度 u_B 合成的标准不确定度

u_{char} , 其中 $u_A = s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{m}} = \frac{0.03597}{\sqrt{11}} = 0.010845$,

$u_{rel(char)} = \sqrt{u_{rel(A)}^2 + u_{rel(B)}^2}$
 $= \sqrt{\left(\frac{0.010845}{0.403}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{2}\right)^2} = 0.0335$ 。

标准值的扩展不确定度为:

$U_{CRM} = k \cdot X \cdot \sqrt{u_{rel(char)}^2 + u_{rel(bb)}^2 + u_{rel(s)}^2}$, 经计算, 黄瓜中毒死蜱残留基体标准物质不确定度分量结果如下表 9 所示, 黄瓜中毒死蜱基体标准物质的特性值为 (0.403±0.033) mg/kg($k=2$)。

4 小 结

本研究通过黄瓜阴性样品加标、冷冻干燥、辐照灭菌等工艺, 采用同位素内标-气相质谱联用法和多家实验室合作定值方式, 制得一批均匀性和稳定性良好的黄瓜冻干粉中毒死蜱基体标准物质, 可通过复原后和鲜黄瓜基体基本一致, 其特性值(以鲜黄瓜计)为 (0.403±0.033) mg/kg($k=2$)。本研究建立的研制和定值方法对蔬菜中农药残留检测用基体标准物质的研制具有一定的参考价值, 也为促进国内农药残留监测技术提升和质量控制提供支持。

表 9 不确定度评估表
Table 9 Result of uncertainty assessment

成分	标准值/(mg/kg)	相对不确定度分量			合成不确定度/%	扩展不确定度/(mg/kg)
		均匀性	稳定性	定值过程引入		
毒死蜱	0.403	0.01257	0.01849	0.0335	0.0403	0.033

参考文献

- [1] 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].
- [2] 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.
- [3] 余孔捷, 杨方, 刘正才, 等. 含氟甲唑残留的鳊鱼肉糜自然基体标准样品的制备[J]. 色谱, 2011, 29(7): 691-695.
Yu KJ, Yang F, Liu ZC, *et al.* Preparation of natural matrix standard sample of minced eel for quality control of flumequine residue [J]. J Chromatogr, 2011, 29(7): 691-695.
- [4] 尹太坤, 杨方, 刘正才, 等. 鳊鱼肌肉中孔雀石绿代谢物隐性孔雀石绿染料残留标准物质的研制[J]. 水产科学, 2016, 35(3): 272-277.
Yin TK, Yang F, Liu ZC, *et al.* Development of a reference material for leucomalachite green residues in eel muscle [J]. Fish Sci, 2016, 35(3): 272-277.
- [5] Ting TL, Sin WM, Ho C, *et al.* The role of metrology in chemistry in the upholding of public health and food safety in Hong Kong [J]. Accredited Qual Assur, 2006, 11(4): 172-174.
- [6] 张庆合. 食品安全标准物质研究动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 3881-3882.
Zhang QH. Advances in research on the certified reference materials of food safety [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 3881-3882.
- [7] 张晓林, 陈虹. 国内外农药残留标准物质/标准样品现状分析[J]. 中国检验检测, 2019, 27(6): 58-61.
Zhang XL, Chen H. Analysis of the status of pesticide residue standard substances/standard samples at home and abroad [J]. Chin Insp Body Lab, 2019, 27(6): 58-61.
- [8] 国家标准物质资源共享平台[Z].
Standard material resources sharing platform [Z].
- [9] 林泽鹏, 汤逊尤, 潘灿盛, 等. 气相色谱法测定蔬菜水果及茶叶中毒死蜱的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(3): 361-363.
Lin ZP, Tang XY, Pan CS, *et al.* Determination of chlorpyrifos residues in vegetables, fruits and tea by gas chromatography [J]. Phy Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2019, 55(3): 361-363.
- [10] 周琼, 翦祎. 芹菜中毒死蜱高残留原因探析[J]. 农业与技术, 2019, 39(17): 65-66.
Zhou Q, Jian Y. Analysis of high residue of chlorpyrifos in celery [J]. Agric Technol, 2019, 39(17): 65-66.
- [11] 徐悦, 徐敏权, 刘晓鹏, 等. 连云港市超市蔬菜农药残留情况分析[J]. 现代农业科技, 2016, (6): 138-139.
Xu Y, Xu MQ, Liu XP, *et al.* Analysis of pesticide residues in vegetables in supermarkets of Lianyungang city [J]. Mod Agric Sci Technol, 2016, (6): 138-139.
- [12] 汤宇恋, 汪志威, 何岸飞, 等. 设施环境下百菌清、毒死蜱在黄瓜中的分布特征[J]. 浙江工业大学学报, 2012, 40(3): 289-294.
Tang YL, Wang ZW, He AF, *et al.* The distribution of chlorothalonil and chlorpyrifos in greenhouse cucumber [J]. J Zhejiang Univ Technol, 2012, 40(3): 289-294.
- [13] 周世萍, 段昌群, 余泽芬, 等. 毒死蜱在大棚西芹中的残留降解动态[J]. 中国蔬菜, 2007, (7): 23-25.
Zhou SP, Duan CQ, Yu ZF, *et al.* Residual dynamics of chlorpyrifos in celery under greenhouse conditions [J]. Chin Veget, 2007, (7): 23-25.
- [14] 戴莹, 王纪华, 韩平, 等. 食品中毒死蜱残留量检测技术进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 2696-2701.
Dai Y, Wang JH, Han P, *et al.* Recent development of detection methods for chlorpyrifos residues in food [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(7): 2696-2701.
- [15] 杨静, 秦智伟, 周秀艳, 等. 黄瓜种质资源果实毒死蜱残留性评价[J]. 中国蔬菜, 2013, (10): 50-55.
Yang J, Qin ZW, Zhou XY, *et al.* Evaluation about chlorpyrifos residue in fruit of cucumber germplasm resources [J]. Chin Veget, 2013, (10): 50-55.
- [16] 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].
- [17] 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].
- [18] 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].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

成长玉, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 276874514@qq.com

余晓琴, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 113343838@qq.com