

一种含毒死蜱的黄瓜冻干粉基质标准物质的研制

张 凡, 吕 铮, 王海玲, 余丽波, 周 超, 余 洋*

(中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

摘 要: 目的 建立了一种以黄瓜为基质的毒死蜱标准物质的制作方法。**方法** 黄瓜样品经研磨、加标、冷冻干燥、磨粉、混匀、真空包装后, 用 GB 23200.113—2018 检验样品的均匀性、稳定性, 并联合多家实验室对黄瓜冻干粉中毒死蜱基质样品定值, 同时分析样品的不确定度。**结果** F -检验法和 t -检验法表明在 95%置信区间内, 样品均匀性、短期稳定性和长期稳定性均达到标准物质要求。采用格拉布斯和柯克伦检验对定值结果进行异常值检验, 并对结果进行不确定度评估, 样品定值为 1.78 mg/kg, 不确定度为 0.12 mg/kg。**结论** 该样品具有良好的均匀性、稳定性, 可作为蔬菜中毒死蜱含量检测使用的标准物质。

关键词: 毒死蜱; 标准物质; 均匀性; 稳定性; 定值

Development of a standard substance for freeze-dried cucumber powder matrix containing chlorpyrifos

ZHANG Fan, LV Zheng, WANG Hai-Ling, YU Li-Bo, ZHOU Chao, YU Yang*

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

ABSTRACT: Objective To establish a preparation method for chlorpyrifos reference materials using cucumber as a substrate. **Methods** After the cucumber samples were ground, labeled, freeze-dried, ground, mixed and vacuum-packed, the uniformity and stability of the samples were tested by GB 23200.113—2018, and the values of chlorpyrifos matrix samples poisoned with cucumber freeze-dried powder were determined together with several laboratories, and the uncertainty of the samples was analyzed. **Results** The F -test and t -test methods showed that within the 95% confidence interval, sample uniformity, short-term stability and long-term stability met the requirements of standard materials. The outliers of the fixed value results were tested by Grubbs and Cochran tests, and the uncertainty of the results was evaluated. The fixed value of the sample was 1.78 mg/kg and the uncertainty was 0.12 mg/kg. **Conclusion** The sample has good uniformity and stability, and can be used as a standard substance for the detection of chlorpyrifos content in vegetables.

KEY WORDS: chlorpyrifos; reference material; homogeneity; stability; certified value

0 引 言

根据世界卫生组织统计, 每年约有 300 万人农药中毒,

其中 100 万人是在不知情的情况下受到的影响^[1]。毒死蜱相对分子质量 350.59, 分子式 $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$, 属于有机磷杀虫剂品种, 是一种乙酰胆碱酯酶的抑制剂, 属于硫逐

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603400)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2018YFC1603400)

*通信作者: 余洋, 助理研究员, 主要研究方向为食品快检产品评价与认证。E-mail: yuy@acas.com.cn

*Corresponding author: YU Yang, Assistant Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China. E-mail: yuy@acas.com.cn

磷酸酯类的中等毒性杀虫剂^[2-3]。具有挥发性小、不易分解、耐高温、耐日照及难降解等特点^[4],主要用于防治果蔬、棉花害虫及地下害虫,多用于芹菜、黄瓜、菠菜^[5-6],是全球应用最广泛的5种杀虫剂之一。可引起人体胆碱酯酶的抑制并累积于神经系统后导致恶心头晕,甚至神志不清,在高浓度暴露下还可造成呼吸麻痹和死亡等问题^[7-8]。目前,国际贸易中对其残留指标的监测十分重视,各国均制定了严格的最高残留量值(maximum residue limit, MRL),2019年我国农业农村部发布新版GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[9]规定黄瓜冻干粉中毒死蜱MRL为0.1 mg/kg,国外则更加严格,欧盟规定蔬菜中毒死蜱MRL为0.05 mg/kg^[10]。

农药残留问题一直阻碍着我国黄瓜产业持续健康发展,黄瓜中农药残留的分析检测技术作为检验和评价黄瓜质量安全的重要手段之一,已经引起了人们的重视。目前农药残留分析检测技术分为光谱法、免疫分析法、色谱法和色谱-质谱联用技术等^[11-14]。农药标准物质是农药残留分析的前提,是农药残留检测中的最重要和最基本的一部分,是检测准确性的重要保证^[15]。含有毒死蜱的黄瓜基质标准物质可以作为实验室内考察检测仪器、检测方法以及人员能力的重要手段^[16-18],此外还可以在同一批次快速检测产品中配备阳性质控样,作为确保快检产品检测质量的一种手段。

因蔬菜中毒死蜱标准物质的制备及定值报道鲜少^[19-22],本研究通过冷冻干燥、均匀化技术,并经均匀性、稳定性检验和定值,建立黄瓜冻干粉中毒死蜱标准物质的制备方法,适用于蔬菜中毒死蜱含量检测,且可用于实验室质量控制、能力验证等,对于我国的农残检测技术的提升具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

毒死蜱固体标准品(纯度99.8%,德国Dr. Ehrenstorfer公司);甲苯、乙腈(色谱纯,福晨(天津)化学试剂有限公司);硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

OS20-Pro 顶置式搅拌器(美国Scilogex公司);GM 300 刀式均质粉碎仪(德国Retsch公司);v100 高效混合机(广州市旭朗机械设备有限公司);wizord2.0 真空冷冻干燥系统(美国SP scientific公司);MSM 764M 斩拌机(北京马多机械制造有限公司);GCMS-TQ8040 NX 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(日本岛津公司);ms 205du 精密电子天平(瑞士mettler toledo公司);FSH-2 高速匀浆机(上海汗诺仪器有限公司);LYNX 4000 离心机(美国Thermo公司);N-1200B 旋转蒸发仪(东京理化器械株式会社);TTL-DCII 氮吹仪(北京

同泰联科技有限公司);Vortex-Genie2 漩涡混合器(美国Scientific Industries公司)。

黄瓜购买于超市。

1.2 实验方法

1.2.1 基质样品的研制

本研究使用冷冻干燥法制备黄瓜粉中毒死蜱标准物质的方法,流程见图1。

①基质样品的选择

根据食品中可能存在农药残留名单中毒死蜱可能存在的食品类型,选择的基质样品为黄瓜。由于新鲜黄瓜储存时间较短,而采用冻干技术得到的冻干粉可在常温下长期保存^[23-24],且制备的冻干粉样品用蒸馏水(m 冻干粉: m 蒸馏水=1:14)复溶后即可作为黄瓜浆标准物质。

②基质加标混匀

使用斩拌机将20 kg 黄瓜打碎成浆,分别称取计算好的毒死蜱标准品,用甲苯溶解后缓慢滴加到黄瓜浆中,使用顶置式搅拌机搅拌,搅拌时间为2 h,使其混合均匀。

③冻干

对混匀的样品进行装盘,预冻条件为:温度 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间4 h。将预冻后的样品放入真空冷冻干燥机中按照设定好的程序进行冻干。

④粉碎、二次混匀

将冻干的样品用刀式均质粉碎仪进行粉碎后过60目网筛,使用高效混合机进行二次混匀1 h,转速90 r/min。

⑤分装

使用铝箔袋将样品进行分装,规格为10 g/袋,阴凉、干燥处保存,总计125袋样品。

1.2.2 均匀性和稳定性检验

①均匀性检验

参考GB/T 15000.3—2008《标准物质工作导则(3) 标准物质定值的一般原则和统计方法》^[25],从制备的样品中随机抽取10瓶,每袋重复测定3次,分析样品中毒死蜱的含量。所有的样品以随机次序在重复性条件下测试,选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法,按照上述检测方法对样品进行均匀性检测,检测数据用单因素方差分析法来判断标准物质是否均匀^[25]。

②稳定性检验

依据GB/T 15000.3—2008《标准物质工作导则(3) 标准物质定值的一般原则和统计方法》的规定^[25],按照先密后疏的原则进行样品运输过程中的短期稳定性考察和储存过程中的长期稳定性考察。

短期稳定性:放置3 d后,选择10、20、40及60 $^{\circ}\text{C}$ 共4个温度点,模拟运输中遇到的极端温度,采用随机抽样方式每个取样点均设置3个样品,平行测定2次,进行样品的短期稳定性分析^[26-27]。

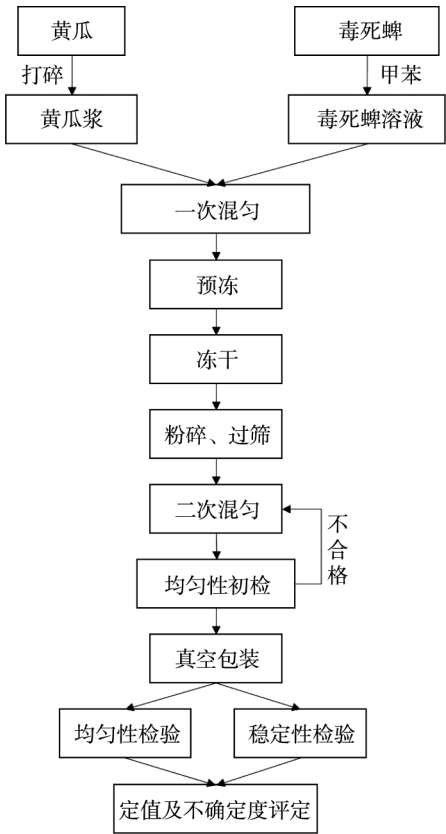


图 1 样品制备流程图
Fig.1 Reference material preparation process

长期稳定性: 在室温下, 选择 0、1、3、5、7、9、12 月共 7 个取样时间点, 采用随机抽样方式每个取样点均设置 3 个样品, 平行测定 2 次, 进行样品的长期稳定性分析。

采用标准物质稳定性研究的基本模型是 $Y=\beta_0+\beta_1X$, 用线性拟合模型评估标准物质的稳定性, 以 X 代表时间/温度, Y 代表标准物质特性值, 每个 X_i 对应多个 Y_i , β_0, β_1 表示回归参数, 对于趋势分析来说, Y_i 可以取对应时间/温度 X_i 观测值的均值。若 $|\beta_1| < t_{0.95,n-2} * s(\beta_1)$, 稳定性符合要求。

稳定性评估基本模型(线性)可表示为公式(1):

$$Y=\beta_0+\beta_1X \tag{1}$$

回归参数的计算方法如下, 斜率可采用公式(2)计算:

$$\beta_1=\frac{\sum_{i=1}^n(X_i-\bar{X})(Y_i-\bar{Y})}{\sum_{i=1}^n(X_i-\bar{X})^2} \tag{2}$$

截距可由公式(3)计算:

$$\beta_0=\bar{Y}-\beta_1\bar{X} \tag{3}$$

β_1 的标准偏差 $s(\beta_1)$ 由公式(4)给出:

$$s(\beta_1)=\frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n(X_i-\bar{X})^2}} \tag{4}$$

式中:

s ——直线上每点的标准偏差, 按公式(5)计算

$$s^2=\frac{\sum_{i=1}^n(Y_i-\beta_0-\beta_1X_i)^2}{n-2} \tag{5}$$

1.2.3 基质样品定值

标准物质定值依据 GB/T 15000.3—2008^[25]的规定, 本次标准物质的定值采取 6 家实验室联合测定的方法, 每家发 2 个样品, 每个样品测定 3 次, 出具 6 个数据, 各实验室均按照 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》^[28]进行检测。将各实验室的组内数据经夏皮洛-威尔克(Shapiro-Wilk)检验是否为正态分布, 科克伦(Cochran)法检验实验室间数据是否为等精度数据, 狄克逊(Dixon)法检验实验室间数据是否有离群值, 最后对实验室组间数据进行正态性检验。计算出符合条件的实验室数据的平均值, 该平均值即为样品的定值结果^[25-26]。

依据 GB/T 15000.3—2008^[25]的方法, 标准物质的不确定度主要由 3 方面组成, 即均匀性引起的不确定度 u_{bb} 、稳定性引起的不确定度 u_{ts} 、定值过程中引入的不确定度 u_{char} 。

2 结果与分析

2.1 均匀性检验结果

均匀性检测结果见表 1。根据方差分析原理, 该统计量是自由度为(v_1, v_2)的 F 分布变量。由式 $v_1=m-1, v_2=N-m$, 并已知 $m=10, N=3\times 10=30$; 则 $v_1=9, v_2=20, F < F_{0.05(9, 20)}=2.39$, 故该样品组内及组间无显著性差异, 样品均匀性良好, 能满足实验要求。

2.2 稳定性检验结果

2.2.1 短期稳定性

短期稳定性检测结果见表 2, 由结果可以看出 $|\beta_1| < t_{0.95,n-2} * s(\beta_1)$, 故斜率不显著, 说明样品在不超过 60℃ 条件下的极端天气稳定。

2.2.2 长期稳定性

长期稳定性检测结果见表 3, 由结果可以看出 $|\beta_1| < t_{0.95,n-2} * s(\beta_1)$, 故斜率不显著, 说明样品在 12 个月内稳定。

2.3 定值结果

黄瓜冻干粉中毒死蜱残留基质标准物质 6 家实验室定值结果见表 4。将各实验室数据按从小到大顺序排列, 进行 Shapiro-Wilk 法检验, 当 $n=6$ 时, $W_{(6,0.95)}=0.788$, 经计算各是实验室 $W > 0.788$, 表明在显著性水平 $\alpha=0.05$ 上符合正态分布; 再将各实验室平均值组成一组数据, 用 Cochran 法检验以确定实验室间数据是否等精度, 当显著性水平 $\alpha=0.05$, 测定组数为 6, 每组测定 6 次, 计算 C 值, 与 Cochran 检验临界值 $C_{(0.05,6,6)}$ 比较, 经计算, $C=0.3401, C_{(0.05,6,6)}=0.3726, C < C_{(0.05,6,6)}$, 表明各实验室

间的测量属于等精度测量;当组间数据等精度时,用 $\leq f_{(0.05, 6)}$ 且 $r_n \leq f_{(0.05, 6)}$, 即各实验室间测量无显著性差异。Dixon 法检验各组数据平均值是否有差异显著性, $n=6$, 汇合所有定值数据计算出平均值, 即为最终的定值结果, 临界值 $f_{(0.05, 6)}=0.628$, 经计算, $r_1=0.29$, $r_n=0.41$, 满足 r_1 $\bar{X}=1.78 \text{ mg/kg}$ 。

表 1 匀性检测结果
Table 1 Homogeneity test results of reference material

样品编号	均匀性检测结果/(mg/kg)			平均值/(mg/kg)
	1	2	3	
1	1.61	1.57	1.70	1.63
2	1.70	1.71	1.78	1.73
3	1.68	1.75	1.70	1.71
4	1.63	1.58	1.66	1.62
5	1.63	1.69	1.74	1.69
6	1.75	1.70	1.62	1.69
7	1.74	1.61	1.62	1.66
8	1.60	1.67	1.70	1.66
9	1.63	1.58	1.60	1.60
10	1.90	1.65	1.66	1.74
总平均值/(mg/kg)	1.67			
差异源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>
样品间	0.057413333	9	0.006379	1.41
样品内	0.090266667	20	0.004513	
评价	<i>F</i> < <i>F</i> _{0.05} (9, 20)=2.39, 在 0.05 显著水平时, 样品均匀			

表 2 样品短期稳定性测试结果
Table 2 Short-term stability test results of reference material

温度/℃	测定值/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)
	样品 1		样品 2		样品 3		
10	1.675	1.683	1.674	1.668	1.659	1.710	1.678
20	1.71	1.698	1.703	1.693	1.674	1.737	1.703
40	1.7	1.688	1.693	1.683	1.659	1.727	1.692
60	1.688	1.676	1.681	1.671	1.676	1.715	1.685
斜率 β_1	-0.01500						
$s(\beta_1)$	0.01060						
$t_{0.95, n-2} * s(\beta_1)$	0.02725						
结论	β_1 < $t_{0.95, n-2} * s(\beta_1)$, 样品在不超过 60 ℃条件下稳定。						

表 3 样品长期稳定性测试结果
Table 3 Long-term stability test results of reference material

时间/月	测定值/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)
	样品 1		样品 2		样品 3		
0	1.695	1.699	1.700	1.703	1.697	1.696	1.698
1	1.745	1.702	1.702	1.745	1.702	1.745	1.723
3	1.702	1.702	1.660	1.702	1.745	1.660	1.695
5	1.702	1.702	1.702	1.702	1.660	1.702	1.695
7	1.702	1.660	1.660	1.660	1.702	1.660	1.674
9	1.702	1.698	1.700	1.705	1.703	1.704	1.702
12	1.725	1.74	1.716	1.729	1.712	1.726	1.725
斜率 β_1	0.0004899						
$s(\beta_1)$	0.001801						
$t_{0.95, n-2} * s(\beta_1)$	0.004629						
结论	$ \beta_1 < t_{0.95, n-2} * s(\beta_1)$, 样品在 12 个月内稳定。						

表 4 各定值实验室毒死蜱的测试结果
Table 4 Chlorpyrifos test results of different accredited laboratories

实验室编号	测定结果/(mg/kg)						平均值	标准偏差	RSD/%
	1	2	3	4	5	6			
1	1.76	1.77	1.77	1.79	1.77	1.79	1.78	0.013	0.72
2	1.76	1.79	1.77	1.77	1.76	1.79	1.77	0.012	0.66
3	1.78	1.78	1.76	1.81	1.70	1.76	1.77	0.032	1.79
4	1.93	1.75	1.81	1.84	1.75	1.76	1.80	0.063	3.50
5	1.73	1.75	1.64	1.75	1.79	1.84	1.75	0.059	3.38
6	1.78	1.79	1.79	1.78	1.78	1.78	1.78	0.007	0.39
总平均值							1.78		

2.4 不确定度分析

(1)均匀性引入的不确定度计算

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}} = 0.0573 \text{ mg/kg} \quad (6)$$

(2)稳定性引入的不确定度计算

$$u_{ls} = s(\beta_1) * t = 0.001801 * 12 = 0.0216 \text{ mg/kg} \quad (7)$$

(3)定值过程引入的不确定度计算

$$u_{char} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.00739 \text{ mg/kg} \quad (8)$$

标准物质的合成标准不确定度公式为:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{ls}^2} \quad (9)$$

经计算, 黄瓜冻干粉中毒死蜱标准物质各项不确定度及定值结果见表 5。

表 5 毒死蜱标准物质各项不确定度及定值结果
Table 5 Uncertainty of chlorpyrifos certified reference material ad its certified value

项目	数值/(mg/kg)
均匀性引入的不确定度 u_{bb}	0.0573
稳定性引入的不确定度 u_{ls}	0.0216
定值引入的不确定度 u_{char}	0.00739
合成标准不确定度 u_{CRM}	0.0617
包含因子 k	2
扩展不确定度 U_{CRM}	0.123
定值结果	1.78±0.12

3 结 论

目前国内对于农残基体标准物质研制较少,郭留阳等^[15]研制了3种农药草药标准样品,王贵滨等^[29]研制了含六六六农药的菠菜实物标准样品,WONG等^[30]研制了含有机氯的草药基体标准样品,余孔捷等^[21]研制了茶叶中联苯菊酯和毒死蜱基体标准样品,吕欧等^[31]建立了茶叶中滴滴涕农药质控样品的制备。我国“国家标准物质资源共享平台”暂未查到有关毒死蜱基体标准物质,也未见真空冷冻干燥法制备含毒死蜱黄瓜基体标准物质。

本研究通过对 GB/T 15000.3—2008^[25]、JJF 1343—2012^[26]等标准物质制备的学习和研究,制备了黄瓜冻干粉中毒死蜱基质标准物质,将购买的黄瓜打碎、加毒死蜱标准品混匀、冷冻干燥、磨粉,混匀后抽真空包装制得标准物质,在均匀性和稳定性均满足标准物质要求的前提下,通过6家实验室联合定值的方式对标准物质进行定值和不确定度评估,满足黄瓜中农药残留检测质量控制和相关的科研需要。可用于实验室内考察检测仪器、检测方法以及人员能力,也可作为确保快检产品的检测质量的一种手段,对于我国农药残留检测技术的提升具有重要意义。

参考文献

- [1] 魏介琪, 王俊平. 对蔬菜中农药残留风险评价的模型探究及权重的确定[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(10): 199–203.
WEI JQ WANG JP. The model inquiry and weight determination of pesticide residue risk assessment in vegetables [J]. Food Res Dev, 2018, 39(10): 199–203.
- [2] 马先发. 固相萃取—液相色谱法测定水中毒死蜱等三种有机磷农药残留[J]. 安徽化工, 2019, 45(3): 117–119.
MA XF. Solid phase extraction-determination by high performance liquid chromatography residues of chlorpyrifos and other organophosphorus pesticides in water [J]. Anhui Chem Ind, 2019, 45(3): 117–119.
- [3] KATHLEEN L, TZILIVAKIS J, WARNER D, *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management [J]. Human Ecol Risk Assess, 2016, 22(4): 1050–1064.
- [4] 龙超. 黄瓜与水果农药残留检测中的质量控制措施[J]. 食品安全导刊, 2016, (24): 59.
LONG C. Quality control measures in testing of pesticide residues in cucumbers and fruits [J]. China Food Saf Magaz, 2016, (24): 59.
- [5] 王少云. 多菌灵、百菌清、毒死蜱在大棚黄瓜和土壤中的残留特征及其对土壤遗传毒性的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
WANG SY. Residual characteristics of carbendazim, chlorothalonil and chlorpyrifos in cucumber and soil in greenhouse and their effects on soil genetic toxicity [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [6] 杨珂. 苦瓜和黄瓜中农药多残留检测方法及几种杀菌剂残留降解动态研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
YANG K. Study on the detection method of pesticide multi-residue in bitter melon and cucumber and the dynamic research of several fungicide residues [D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [7] 徐暄. 黄瓜中农药残留检测技术研究进展[J]. 贵州农业科学, 2009, (1): 188–191.
XU X. Advances in the determination of pesticide residues in vegetables [J]. Guizhou Agric Sci, 2009, (1): 188–191.
- [8] 姜伟. 食品中有机氯农药残留超标危害与检测技术[J]. 科技创新与应用, 2019, (19): 147–148.
JIANG W. The hazards and detection techniques of organochlorine pesticide residues in food [J]. Technol Innov Appl, 2019, (19): 147–148.
- [9] 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].
- [10] 2018/70/EC Official journal of the European Union [S].
- [11] 陈惠琴, 刘佳, 蓝梦哲. 黄瓜和水果中农残检测前处理技术研究进展[J]. 轻工科技, 2017, (6): 4–5.
CHEN HQ, LIU J, LAN MZ. Advances in research on pretreatment techniques for pesticide residues detection in cucumbers and fruits [J]. Light Ind Sci Technol, 2017, (6): 4–5.
- [12] 黎小椿, 庞永丰, 苏可珍. 表面增强拉曼光谱法测定农药残留的研究进展[J]. 食品科技, 2019, 44(12): 354–359.
LI XC, PANG YF, SU KZ. Review on determination of pesticide residues by SERS [J]. Food Sci Technol, 2019, 44(12): 354–359.
- [13] 蒋柯. 基于纸芯片和 SERS 的茶叶中农药残留定性定量分析[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
JIANG K. Qualitative and quantitative analysis of pesticide residues in tea based on paper chip and SERS [D]. Zhengjiang: Jiangsu University, 2020.
- [14] SEEBUNRUENG K, SANTALADCHAIYAKIT Y, SRIJARANAI S. Vortex-assisted low density solvent liquid-liquid microextraction and salt-induced demulsification coupled to highperformance liquid chromatography for the determination of five organophosphorus pesticide residues in fruits [J]. Talanta, 2015, 132: 769–774.
- [15] 郭留阳. 三种农药草莓标准样品研制[D]. 天津: 天津农学院, 2017.
GUO LY. Development of standard samples of three pesticides strawberry [D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2017.
- [16] 韩永志. 标准物质定值原则和统计学原理[M]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
HAN YZ. Principles of reference materials and statistics [M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2011.
- [17] 于亚东, 刘媛. 标准物质新老定义的理解与比较[J]. 化学分析计量, 2010, 19(4): 4–8.
YU YD, LIU Y. Understanding and comparison of new and old definitions of reference materials [J]. Chem Anal Meter, 2010, 19(4): 4–8.
- [18] CHEW G, SIM LP, NG SY, *et al.* Development of a mushroom powder Certified Reference Material for calcium, arsenic, cadmium and lead measurements [J]. Food Chem, 2016, 190: 293–299.
- [19] PENG Y, GUO W, ZHANG P, *et al.* Heat-assisted slurry sampling GFAAS method for determination of lead in food standard reference materials [J]. J Food Compos Anal, 2015, 42: 78–83.
- [20] 余孔捷, 黄杰, 王丹红, 等. 含毒死蜱残留茶叶的自然基体标准样品研制[J]. 分析试验室, 2014, 33(11): 1342–1344.
YU KJ, HUANG J, WANG DH, *et al.* Development of natural matrix standard tea for quality control of chlorpyrifos residue analysis [J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(11): 1342–1344.
- [21] 余孔捷, 杨方, 黄杰, 等. 茶叶中联苯菊酯残留自然基体标准样品的研制[J]. 食品科学, 2013, (8): 317–320.

- YU KJ, YANG F, HUANG J, *et al.* Development of natural matrix standard tea for quality control of bifenthrin residues [J]. Food Sci, 2013, (8): 317–320.
- [22] OTAKE T, YARITA T, AOYAGI Y, *et al.* Development of apple certified reference material for quantification of organophosphorus and pyrethroid pesticides [J]. Food Chem, 2013, 138: 1243–1249.
- [23] 刘玉环. 胡萝卜片的真空冷冻干燥加工工艺及研究[J]. 食品科技, 2006, 31(3): 52–54.
- LIU YH. Research on the vacuum freeze-drying processing of the carrot piece [J]. Food Sci, 2006, 31(3): 52–54.
- [24] 李斐. 果蔬真空冷冻干燥工艺参数试验研究[D]. 晋中: 山西农业大学, 2014.
- LI F. Experimental research on process parameters of vacuum freeze drying of fruits and vegetables [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2014.
- [25] GB/T 15000.3—2008 标准物质工作导则(3) 标准物质定值的一般原则和统计方法[S].
- GB/T 15000.3—2008 Directives for the work of reference materials (3)-General principles and statistical methods for the determination of standard substances [S].
- [26] 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].
- [27] 牛欣宇, 王步军. 玉米粉中伏马毒素 FB₁ 基体标准物质的评价[J]. 作物学报, 2020, 46(7): 1128–1133.
- LIU XY, WANG BJ. Evaluation of matrix reference material of Fumonisin FB₁ in corn flour [J]. Acta Agron Sin, 2020, 46(7): 1128–1133.
- [28] 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 their metabolite residues in plant-derived foods-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [29] 王贵滨, 王秋艳, 潘锋, 等. 菠菜中四种六六六农药残留实物标准样品及其制备方法: 中国, 108152095A, [P]. 2018-06-12.
- WANG GB, WANG QY, PAN F, *et al.* Physical standard samples of four BHC residues in spinach and preparation method: CN, 108152095A [P]. 2018-06-12.
- [30] WONG YC, WONG SK, KAM TT. Preparation of reference material for organochlorine pesticides in a herbal matrix [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 392(7/8): 1507–1513.
- [31] 吕欧, 李涛, 林芳, 等. 茶叶中滴滴涕农药残留质控样品的制备与评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3521–3527.
- LV O, LI T, LIN F, *et al.* Preparation and evaluation of dichlorodiphenyltrichloroethane quality control samples in the tea [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3521–3527.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张 凡, 助理研究员, 主要研究方向
为食品快检产品评价与认证。
E-mail: zhangfan_336@163.com



余 洋, 助理研究员, 主要研究方向
为食品快检产品评价与认证。
E-mail: yuy@acas.com.cn