

李婷婷,王蓉,任兴权,等.气相色谱法同时测定小麦胚片中 26 种有机磷农药残留[J].食品工业科技,2023,44(1):307-315. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030290

LI Tingting, WANG Rong, REN Xingquan, et al. Determination of 26 Kinds of Organophosphorus Pesticide Residues in Wheat Germ by Gas Chromatography Method Simultaneously[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 307-315. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030290

· 分析检测 ·

气相色谱法同时测定小麦胚片中 26 种有机磷农药残留

李婷婷,王 蓉,任兴权,刘 盼,陈 昆,霍文清,曾文锦*

(酒泉市食品检验检测中心,甘肃酒泉 735000)

摘 要:建立了气相色谱同时测定小麦胚片中敌敌畏、灭线磷、硫线磷等 26 种有机磷农药残留量的方法,并通过考察基质效应比较了两种不同前处理方式对测定结果的影响。通过选用 DB-17 型毛细管色谱柱和程序升温实现目标物的分离,采用火焰光度检测器进行定量测定。结果表明,26 种有机磷农药在 0.010~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内与其对应的峰面积呈线性关系,线性相关系数均大于 0.999,方法定量限在 0.005~0.010 mg/kg 之间。对样品进行三个水平的加标回收试验,结果表明,加标回收率在 80.61%~116.19% 之间,测定结果的相对标准偏差在 0.62%~6.83% 之间,该方法可应用于小麦胚片中 26 种有机磷农药的定性筛查和定量测定,在实际样品测定中筛查出马拉硫磷、甲基毒死蜱和杀螟硫磷,含量分别为 0.074 ± 0.005 、 0.062 ± 0.004 、 0.043 ± 0.002 mg/kg 。

关键词:气相色谱法,小麦胚片,有机磷农药残留,基质效应

中图分类号:TS207.3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2023)01-0307-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030290

本文网刊:



Determination of 26 Kinds of Organophosphorus Pesticide Residues in Wheat Germ by Gas Chromatography Method Simultaneously

LI Tingting, WANG Rong, REN Xingquan, LIU Pan, CHEN Kun, HUO Wenqing, ZENG Wenjin*

(Food Test Center of Jiuquan, Jiuquan 735000, China)

Abstract: A gas chromatography method was established to simultaneously detect 26 kinds of organophosphorus pesticide residues in wheat germ samples, such as dichlorvos, ethoprophos, and cadusafos. By optimizing the pretreating procedures of samples and test conditions of gas chromatography, the target organophosphorus pesticide residues were separated by DB-17 capillary column and temperature programming, and corresponding amounts were detected using flame photometric detector (FPD). The results showed that the concentrations of all organophosphorus pesticide residues were linearly related to their peak areas with correlation coefficients of over 0.999 in the concentration 0.010~1.0 $\mu\text{g/mL}$, and the minimum quantitative concentrations of all organophosphorus pesticide residues were between 0.005 and 0.010 mg/kg , respectively. The recoveries of spiked samples at 3 levels ranged from 80.61% to 116.19% with relative standard deviations between 0.62%~6.83%. This method had been successfully applied in qualitative screening and quantitative detection of 26 kinds of organophosphorus pesticide residues in wheat germ samples. Alathion, chlorpyrifos-methyl and fenitrothion were detected in actual samples, and the contents of positive organophosphorus pesticides were 0.074 ± 0.005 , 0.062 ± 0.004 , 0.043 ± 0.002 mg/kg .

Key words: gas chromatography; wheat germ; organophosphorus pesticide residues; matrix effect

收稿日期: 2022-03-23

基金项目: 酒泉市科技局 2021 年科技计划项目(酒科发[2021]47 号); 甘肃省市场监督管理局科技计划项目(SSCJG-SP-201916)。

作者简介: 李婷婷(1988-),女,硕士,研究方向:食品检测,E-mail: litingting5180@163.com。

* 通信作者: 曾文锦(1969-),女,本科,研究方向:食品安全,E-mail: 576840512@qq.com。

随着现代农业的发展和人类对粮食增产需求的增长,农药被广泛应用于粮食的种植生产过程,其中有机磷农药具有高效、易生物降解、广谱性高等特点,使用频率较高。但因大量使用而产生的负面效应也日益突显,当其在植物的可食用部分富集并通过食物链进入人体后,对人体健康产生的潜在危害主要表现在细胞毒性、遗传毒性和致癌性等方面^[1]。因此,植物源性食品中有机磷农药的残留问题在食品安全监管领域内得到较多关注^[2],其中,氧乐果、三唑磷、毒死蜱等高毒禁限用有机磷农药是关注的重点之一^[3]。有机磷农药的仪器分析方法主要有气相色谱法^[4-5]、液相色谱法^[6]、气相色谱-质谱联用法^[7-8]和液相色谱-质谱联用法^[9]。气相色谱法具有选择性好、灵敏度高、应用范围广、仪器运行成本相对较低等特点,广泛应用于食品中有机磷农药残留量的检测^[10];液相色谱法在强极性、热不稳定性农药的检测方面有较为突出的表现^[6]。较色谱法而言,色谱-质谱联用法可实现多种性质相近且分离困难的农药残留物的定性鉴定和定量分析,但仪器价格昂贵,运行成本较高且对操作人员的专业素质要求较高。同时,为最大限度保留待测物质并消除杂质和基体对测定的干扰,样品前处理技术也在不断优化,常用的有固相萃取技术^[11]、加速溶剂萃取技术^[12]、凝胶色谱渗透技术^[13]和 QuEChERS 技术^[14-15]等。在本文中选择 QuEChERS 技术作为样品前处理方法,在节约试剂、提高前处理效率等方面有较为显著的优势。

在 GB 2763-2021《食品安全国家标准食品中最大残留限量》^[16]中,规定了小麦中氧乐果等 26 种有机磷农药的残留限量和二溴磷等 8 种有机磷农药的临时残留限量,其中,二嗪磷、庚烯磷和特丁硫磷的临时限量均为 0.01 mg/kg,其余农药的最大残留限量均在 0.02 mg/kg 以上,故而在检测时所用方法的定量限应小于其最大残留限量值。小麦胚片是面粉加工工业的副产品之一,因富含人体必需的 8 种氨基酸、优质的植物脂肪酸、维生素及矿物元素等营养物质而受到人们的喜爱^[17-18]。近年来,随着小麦胚营养成分和功能性成分研究的深入,小麦胚的新产品开发及精深加工在食品行业亦得到较多关注^[19-20]。目前,小麦胚及其为主要原料的食品中农药残留现状的研究在国内报道较少。小麦胚及其深加工产品基体组成复杂,基质效应给其中有机磷农药残留的检测带来一定难度。因此,开发小麦胚片中多种有机磷农药残留的检测方法和明确基质效应的影响对研究其农药残留现状有较为积极的意义。

本文研究了气相色谱同时测定小麦胚片中 26 种有机磷农药残留物的方法并探究了基质效应对测定结果的影响。采用乙腈-醋酸溶液提取小麦胚片样品中的待测物,通过 QuEChERS 技术净化样品提取溶液,利用 DB-17 型毛细管色谱柱和程序升温实现待测物的分离,采用火焰光度检测器进行检测,使用

空白基质溶液配制的标准工作液作为标准系列溶液绘制标准曲线,以保留时间定性,以外标法定量。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小麦胚片 酒泉市双禧面粉有限责任公司;农药标准溶液 浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$,溶剂均为丙酮,天津农业部环境保护科研检测所;乙腈 色谱纯,德国 Meker 公司;丙酮 色谱纯,南京化学试剂股份有限公司;十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18})、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA) 40~60 μm ,美国 Agilent 公司;石墨化碳黑(GCB) 40~120 μm ,上海麦克林生化科技有限公司;其余试剂均为国产分析纯。

7890B 气相色谱仪(配有火焰光度检测器)、DB-17 型毛细管色谱柱 30 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ 美国 Agilent 公司;PL602E/02 电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TG16 离心机 上海卢湘仪离心机仪器有限公司;MV5 高通量平行浓缩仪 北京莱伯泰科仪器股份有限公司;涡旋混合器 德国 IKA 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 柱温箱升温程序的优化 配制 26 种目标农药浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液,通过不断改变升温速率和保持时间,优化柱温箱升温程序,以确保所有的待测目标物得到有效分离。再配制浓度为 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 的单一农药标准溶液依次进样,逐一确定每种目标农药的保留时间。

1.2.2 样品前处理方法 将样品粉碎后,过筛混匀,于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中密封保存。参照 GB 23200.116-2019《食品安全国家标准 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定》^[21]中的前处理方法,加入无水硫酸镁进一步去除样品提取溶液中的水分,得到第一种样品前处理方式,即未采取净化措施的前处理方法。参照 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》^[22]中的 QuEChERS 净化技术,并加入石墨化碳黑(GCB)去除样品提取液中的色素,得到第二种前处理方式,即采取净化措施的前处理方式。

第一种:准确称取 5.00 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 水浸润 30 min,加入 15.0 mL 乙腈,2000 r/min 涡旋震荡 5 min,加入 1 颗陶瓷均质子后再加入 3 g 氯化钠和 1 g 无水硫酸镁,剧烈震荡 1 min,4000 r/min 离心 5 min。准确吸取上层乙腈相 3.0 mL 于试管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 下加氮气缓缓吹至近干,准确加入 1.0 mL 丙酮复溶,过 0.22 μm 有机滤膜,上机分析。

第二种:准确称取 5.00 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 水浸润 30 min,加入 15.0 mL 乙腈-醋酸溶液(体积比为 99:1),2000 r/min 涡旋震荡 5 min,加入 1 颗陶瓷均质子后再加入 1.5 g 乙酸钠和 3 g 无水硫酸镁,剧烈震荡 1 min,4000 r/min 离心 5 min。准确吸取上层有机相 6.0 mL 于 15 mL 离

心管中,并向其中加入 360 mg PSA、360 mg C₁₈ 和 100 mg GCB,2000 r/min 涡旋震荡 1 min,4000 r/min 离心 5 min,取 3.0 mL 净化液于试管中,40 ℃ 下加氮气缓缓吹至近干,准确加入 1.0 mL 丙酮复溶,过 0.22 μm 有机滤膜,上机分析。

1.2.3 标准溶液配制 未净化的空白基质溶液:空白小麦胚片样品经 1.2.2 中第一种前处理方法得到的样品溶液,于 4 ℃ 冰箱保存。

净化后的空白基质溶液:空白小麦胚片样品经 1.2.2 中第二种前处理方法得到的样品溶液,于 4 ℃ 冰箱保存。

混合标准储备液:分别取敌敌畏、灭线磷、硫线磷等 26 种有机磷农药标准溶液 0.20 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,得到浓度为 2.0 μg/mL 的混合标准溶液,于-18 ℃ 冰箱中避光保存。

标准工作液:分别吸取 0.025、0.125、0.25、1.25、2.50 mL 混合标准储备液于 5 mL 容量瓶中,用丙酮定容,配制成质量浓度分别为 0.010、0.050、0.10、0.50、1.0 μg/mL 的混标系列工作液(试剂标液),临用现配。

基质标准工作液:吸取 0.025、0.25 和 2.50 mL 混合标准储备液于 5 mL 容量瓶中,分别用未净化的空白基质溶液和净化后的空白基质溶液定容,配制成质量浓度分别为 0.010、0.10 和 1.0 μg/mL 的未净化的基质标准工作液和净化后的基质标准工作液(基质标液),临用现配。

1.2.4 基质效应试验 在基质效应试验开始前,先用未净化的空白基质溶液连续进样 5 次以饱和衬管上的活性位点,待出峰高度正常后依次进样标准工作液、未净化的基质标准工作液和净化后的基质标准工作液。在最优的色谱条件下进行测试,记录每种目标物的峰面积,采用峰面积的相对比值来评价基质效应(Matrix Effect, ME)。

$$ME = \frac{\text{基质标液峰面积}}{\text{试剂标液峰面积}} \times 100$$

式中:ME_{未净化}:配制基质标液的溶剂为未净化的空白基质溶液;ME_{净化}:配制基质标液的溶剂为净化后的空白基质溶液。一般认为:当 ME 大于 100%,为基质增强效应;当 ME 小于 100%,为基质减弱效应;当 ME 位于 80%~120% 的范围内,为弱基质效应,即基质效应不显著;当 ME 位于 70%~80% 或 120%~130% 的范围内,为较强基质效应,即基质效应显著;当 ME 大于 130% 或小于 70% 时,为强基质效应,即基质效应非常显著^[23]。

1.2.5 加标回收试验 选取空白小麦胚片作为测试样品,分别进行 0.02、0.10 和 0.50 mg/kg 三个含量水平的加标回收试验。样品和加标样品中目标物的含量均通过下式计算:

$$X = \frac{C \times V_3 \times f \times V_1 \times 1000}{V_2 \times m \times 1000}$$

式中:X:待测物含量,mg/kg;C:样品测试溶液

中待测物浓度,μg/mL;V₁:提取溶剂体积,mL,V₁=15.0 mL;V₂:用于氮吹的净化液体积,mL,V₂=3.0 mL;V₃:样品测试溶液定容体积,mL,V₃=1.0 mL;m:称样质量,g;f:稀释倍数;1000:单位换算系数。

重复性限通过如下公式^[24]计算:

$$r = 3 \times S_r$$

式中:r:重复性限;S_r:重复性标准偏差。

1.2.6 色谱条件 色谱柱:DB-17(30 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口温度:230 ℃;进样方式:不分流进样;进样体积:1.0 μL;柱流量:1.5 mL/min;检测器温度:260 ℃;空气流量为 100 mL/min,氢气流量为 75 mL/min,尾吹气流量为 60 mL/min;柱温箱升温程序见表 1。

表 1 柱温箱升温程序
Table 1 The temperature-rising program of column oven

	升温速率 (℃/min)	柱温箱温度 (℃)	保持时间 (min)	运行时间 (min)
初始值	/	140	1	1
梯度1	2	160	1	12
梯度2	2.5	200	1	29
梯度3	4	260	6	50

1.3 数据处理

使用 Microsoft excel 2010 软件对实验数据进行统计和分析。

2 结果与分析

2.1 柱温箱升温程序的选择

由于气相色谱法对有机磷农药的定性主要依赖于保留时间,有效分离待测物中性质相似、沸点相近的物质是准确定量的关键因素之一。设置三个程序升温梯度,并依次优化 3 个梯度的升温速率和改变保持时间,优化得到的柱温箱升温程序在表 1 中给出,标准物质的气相色谱图如图 1。较 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》^[25] 中给出升温程序而言,可在不分组测试的前提下实现 26 种有机磷农药的有效分离。在实际样品测定时,目标物组分的保留时间与标准品的保留时间相差在±0.05 min 之内,可认定为该农药^[20, 25]。

2.2 前处理方法比较及基质效应评价

2.2.1 前处理方法比较 较 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》^[25] 和 GB 23200.116-2019《食品安全国家标准 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定》^[20] 两个在前处理过程中均未采取净化措施的标准方法而言,本实验所设计的前处理方法具有以下优势:a.将称样量分别从 50.00^[25] 和 10.00 g^[20] 减小至 5.00 g,将提取溶剂乙腈的用量从 50 mL 降低至 15 mL,较大程度节约了有机试剂的用量;b.在溶剂置换时,将水浴温度从

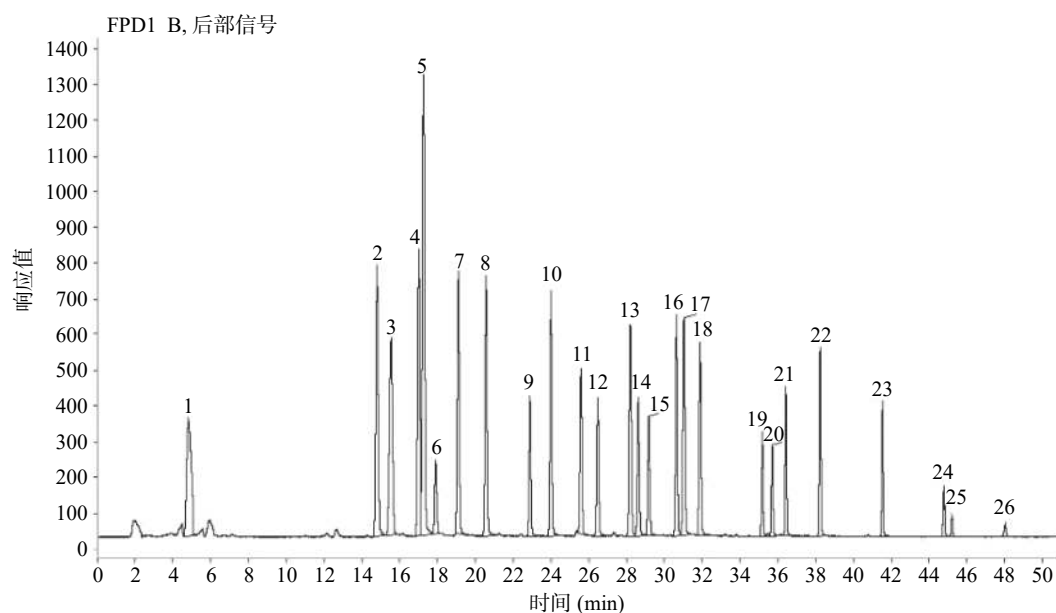


图 1 标准物质的气相色谱图

Fig.1 The gas chromatogram diagram of standard substances

注: 按照出峰顺序: 1: 敌敌畏; 2: 灭线磷; 3: 硫线磷; 4: 甲拌磷; 5: 治螟磷; 6: 氧乐果; 7: 特丁硫磷; 8: 二嗪磷; 9: 乐果; 10: 氯唑磷; 11: 甲基毒死蜱; 12: 甲基对硫磷; 13: 毒死蜱; 14: 杀螟硫磷; 15: 马拉硫磷; 16: 倍硫磷; 17: 甲基异柳磷; 18: 水胺硫磷; 19: 丙溴磷; 20: 杀扑磷; 21: 甲基硫环磷; 22: 硫环磷; 23: 三唑磷; 24: 伏杀硫磷; 25: 亚胺硫磷; 26: 谷硫磷。

80 ℃ 降低至 40 ℃, 使得热敏感性待测目标物得到最大程度的保留, 同时将待净化溶液体积从 10.0 mL 变为 3.0 mL, 相应将复溶溶剂体积从 5.0 mL 降低为 1.0 mL, 使得待测物富集倍数从 2 倍增加至 3 倍; c. 采用 QuEChERS 技术净化样品提取溶液, 有望降低基质效应对测定结果的影响, 同时为减少样品基体对衬管和色谱柱的污染做出较为积极的贡献。

较普通谷物而言, 小麦胚产品中蛋白质和脂肪含量相对较高, 且样品提取液为较深的黄色。本实验在 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》中给出的谷物样品 QuEChERS 净化方法的基础上, 将每毫升净化液所需 PSA 和 C_{18} 的用量增加为原来的 1.2 倍, 同时向 6.0 mL 待净化提取液中加入 100 mg GCB 去除色素对测定结果的干扰。分别使用浓度为 0.05 和 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的未净化基质标准工作液代替样品提取溶液经净化步骤和溶剂置换步骤后进行测定, 在 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度水平下, 26 种目标农药的回收率在 93.80%~103.80% 之间; 在 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度水平下, 26 种目标农药的回收率在 93.98%~106.02% 之间, 说明本实验改进的样品前处理方法适用于以小麦胚为主要原料的食品。因此, 选取 1.2.2 中第二种前处理方法作为本实验的前处理方法。

2.2.2 基质效应评价 待测目标物均为有机磷农药, 因含有 $\text{P}=\text{O}$ 或 $\text{P}=\text{S}$ 基团而易被进样口活性位点吸附^[26], 其中氧乐果、马拉硫磷等多种待测物属于基质效应敏感的典型农药, 且基质效应与基质类型之间存在密切联系^[27-28]。除此之外, 基质效应还与农药的极性有关。有研究表明, 农药的极性越大, 基质效应越

明显^[29]。因此, 明确基质效应对测定结果的影响十分必要。选取待测目标物质量浓度均为 0.010、0.10 和 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的试剂标准溶液、未净化的空白基质标准溶液和净化后的空白基质标准溶液考察基质效应在低、中、高三个质量浓度水平下对测定结果的影响, 并计算基质效应 ME 值, 结果见表 2。a. 本实验所涉及的 26 种有机磷农药的 ME 值均大于 100%, 表现出基质增强效应。b. 在三个浓度水平下, 治螟磷、特丁硫磷、二嗪磷、氯唑磷、毒死蜱和甲基异柳磷等 6 种有机磷农药的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值和 $\text{ME}_{\text{未净化}}$ 值均在 100.08%~119.76% 之间, 表现出的基质增强效应不显著。c. 敌敌畏的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值和 $\text{ME}_{\text{未净化}}$ 值均在 119.63%~241.65% 之间, 相同浓度下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值均大于 $\text{ME}_{\text{未净化}}$ 值。d. 灭线磷、硫线磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、谷硫磷等 9 种有机磷农药在中、高浓度水平下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值位于 100.87%~118.44% 之间, 表现出的基质增强效应较弱; 在低浓度水平下, 灭线磷表现出较强的基质增强效应, 其余农药均表现出非常显著的基质增强效应。e. 甲拌磷、甲基毒死蜱和倍硫磷在低、中浓度水平下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值均小于 $\text{ME}_{\text{未净化}}$ 值; 在高浓度下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值在 105.26%~106.77% 之间, 表现出较弱的基质增强效应。f. 乐果仅在高浓度下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值位于 120%~130% 之间, 表现为较强的基质增强效应; 低、中浓度水平下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值和三个浓度水平下的 $\text{ME}_{\text{未净化}}$ 值均大于 130%, 表现出的基质增强效应非常显著。g. 三唑磷在三个浓度水平下的 $\text{ME}_{\text{未净化}}$ 值和低浓度水平下的 $\text{ME}_{\text{净化}}$ 值均大于 130%, 表现出的基质增强效应非常显著; 在中、高两个浓度水平下

表 2 目标物在不同浓度水平下的基质效应

Table 2 The matrix effects of the target organophosphorus pesticides at different concentration levels

浓度水平		0.010 µg/mL		0.10 µg/mL		1.0 µg/mL	
序号	农药名称	ME _{未净化}	ME _{净化}	ME _{未净化}	ME _{净化}	ME _{未净化}	ME _{净化}
1	敌敌畏	146.44	241.65	126.19	143.64	119.63	149.45
2	灭线磷	128.61	123.25	131.40	118.24	108.38	113.78
3	硫线磷	139.94	138.68	123.52	116.34	101.60	105.57
4	甲拌磷	125.32	121.37	117.36	112.22	102.34	106.23
5	治螟磷	115.15	112.01	108.47	103.64	100.86	103.41
6	氧乐果	678.61	531.25	676.77	676.78	620.53	524.13
7	特丁硫磷	100.33	101.26	109.87	102.46	103.94	102.60
8	二嗪磷	103.33	103.38	111.45	105.53	100.08	102.33
9	乐果	406.09	388.37	302.55	149.24	204.29	127.10
10	氯唑磷	100.26	100.65	118.71	108.79	105.34	107.48
11	甲基毒死蜱	152.95	101.27	163.24	109.9	130.49	106.77
12	甲基对硫磷	164.46	173.12	153.69	106.78	155.28	106.79
13	毒死蜱	116.76	106.85	111.22	105.82	107.62	110.64
14	杀螟硫磷	234.17	218.83	204.2	118.44	145.74	106.20
15	马拉硫磷	171.83	163.87	164.57	114.54	146.87	107.87
16	倍硫磷	147.91	113.73	145.69	112.03	117.13	105.26
17	甲基异柳磷	119.76	113.52	105.42	104.36	100.52	103.17
18	水胺硫磷	591.43	485.65	300.58	287.51	174.75	169.97
19	丙溴磷	241.56	203.94	220.85	200.53	151.66	168.83
20	杀扑磷	250.54	194.83	228.26	104.37	165.57	101.58
21	甲基硫环磷	426.37	394.24	419.59	363.53	405.39	381.68
22	硫环磷	277.15	280.59	273.95	257.03	228.05	237.92
23	三唑磷	139.51	135.83	142.2	122.12	141.16	128.11
24	伏杀硫磷	172.97	147.24	161.05	108.12	163.47	118.21
25	亚胺硫磷	750.18	526.58	317.07	106.16	248.32	100.87
26	谷硫磷	658.58	321.46	292.41	108.77	300.43	114.32

的 ME_{净化} 值分别为 122.12% 和 128.11%, 表现出较强的基质增强效应。h. 氧乐果、水胺硫磷、丙溴磷、甲基硫环磷和硫环磷等 5 种有机磷农药在低、中、高三个浓度水平下的 ME 值均大于 130%, 表现出的基质增强效应非常显著。由此可见, 当样品经过 QuEChERS 技术净化, 在中、高浓度水平下降低基质效应的影响有较为明显的作用。对于 QuEChERS 技术净化后基质效应降低不明显的目标农药而言, 在绘制标准曲线时采用净化后的空白基质溶液配制混合标准系列溶液, 可进一步消除基质效应对测定结果的影响。图 2 比较了浓度为 0.10 µg/mL 的待测目标物在 3 种标准溶液中的峰面积。

2.3 方法的分析特性

在最佳测试条件下, 26 种有机磷农药均在 0.010~1.0 µg/mL 的线性范围内与对应的峰面积呈线性关系, 相关系数均大于 0.9991。除马拉硫磷、甲基毒死蜱和谷硫磷外, 其余目标农药的线性范围均包含了 GB 2763-2021《食品安全国家标准食品中最大残留限量》^[16] 中相应有机磷农药的最大残留限量值对应的样品溶液浓度。当样品溶液浓度超出线性范围后, 可进行稀释, 使其位于线性范围之内, 并将稀释倍数一并带入 1.2.5 中含量公式计算。以 10 倍的信噪

比确定仪器定量限, 并与称样量、提取溶剂体积及定容体积一起代入 1.2.5 中给出的含量公式, 计算方法定量限。26 种目标物的方法定量限均在 0.005~0.010 mg/kg 之间, 低于 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》中给出的方法检出限, 且低于 GB 23200.116-2019《食品安全国家标准植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定》给出的方法定量限。表 3 给出了 26 种有机磷农药对应的保留时间、线性范围、线性回归方程、相关系数和方法定量限。

2.4 加标回收试验

为考察该方法的准确性和精密度, 选取空白小麦胚片作为测试样品, 进行 3 个不同水平的加标回收试验, 每个加标水平平行测定 5 次, 结果见表 4。三个加标水平下, 所有待测物的加标回收率均在 80.61%~116.19% 的范围内, 相对标准偏差均在 0.62%~6.83% 之间, 符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》^[30] 的要求, 说明该方法可应用于小麦胚片及其为主要原料的深加工产品中 26 种有机磷农药的阳性筛查和定量测定。用 1.2.5 中给出的公式, 计算每个加标水平下的重复性

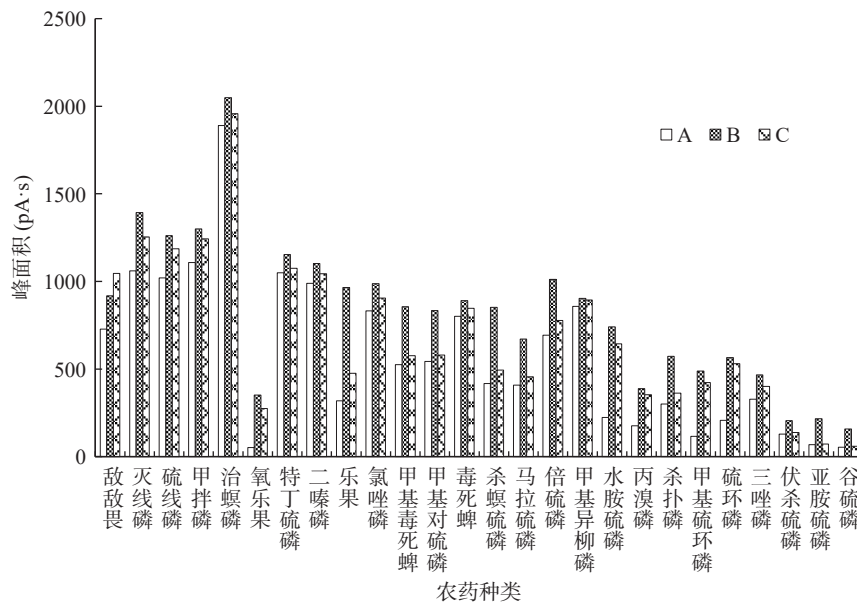


图 2 基质效应对测定结果的影响

Fig.2 The effect of matrix effects on determination results

注: A: 以丙酮作为溶剂配制的试剂标准溶液; B: 以未净化的空白基质溶液作为溶剂配制的未净化的空白基质标准溶液; C: 以净化后的空白基质溶液作为溶剂配制的净化的空白基质标准溶液。

表 3 有机磷农药的保留时间、线性范围、线性方程、相关系数及方法定量限

Table 3 Retention time, liner ranges, regression equations, correlation coefficients and limit of quantitation for the target organophosphorus pesticides

序号	农药名称	保留时间(min)	线性范围(μg/mL)	线性方程	相关系数	方法定量限(mg/kg)
1	敌敌畏	4.80	0.010~1.0	$y=10989.1307x-12.20365$	0.9999	0.006
2	灭线磷	14.81	0.010~1.0	$y=13411.6898x+8.18546$	0.9998	0.006
3	硫线磷	15.53	0.010~1.0	$y=12080.62501x-5.13011$	0.9999	0.006
4	甲拌磷	16.99	0.010~1.0	$y=13006.5614x-20.23619$	0.9999	0.006
5	治螟磷	17.26	0.010~1.0	$y=20183.0695x+15.1557$	0.9998	0.005
6	氧乐果	17.91	0.010~1.0	$y=3850.06983x-35.41982$	0.9997	0.010
7	特丁硫磷	19.11	0.010~1.0	$y=11667.4730x-12.82543$	0.9997	0.006
8	二嗪磷	20.59	0.010~1.0	$y=11416.7430x+1.32432$	0.9998	0.006
9	乐果	22.90	0.010~1.0	$y=6113.96165x-19.91234$	0.9999	0.008
10	氯唑磷	23.99	0.010~1.0	$y=10109.58609x-6.02719$	0.9999	0.006
11	甲基毒死蜱	25.59	0.010~1.0	$y=6679.41789x+4.11309$	0.9999	0.008
12	甲基对硫磷	26.48	0.010~1.0	$y=5930.93150x-26.59133$	0.9996	0.008
13	毒死蜱	28.19	0.010~1.0	$y=8875.34418x+0.06864$	0.9999	0.006
14	杀螟硫磷	28.62	0.010~1.0	$y=6208.89799x-7.70695$	0.9999	0.008
15	马拉硫磷	29.19	0.010~1.0	$y=5998.87147x-15.07606$	0.9999	0.009
16	倍硫磷	30.64	0.010~1.0	$y=9183.50285x-16.57342$	0.9997	0.006
17	甲基异柳磷	31.04	0.010~1.0	$y=9367.76345x-14.46232$	0.9994	0.006
18	水胺硫磷	31.90	0.010~1.0	$y=7591.61928x-4.80467$	0.9994	0.008
19	丙溴磷	35.15	0.010~1.0	$y=3752.91280x-7.05968$	0.9998	0.010
20	杀扑磷	35.71	0.010~1.0	$y=3616.82183x-22.76759$	0.9998	0.010
21	甲基硫环磷	36.42	0.010~1.0	$y=5136.19557x-17.10483$	0.9994	0.008
22	硫环磷	38.25	0.010~1.0	$y=6154.90860x-16.51144$	0.9996	0.008
23	三唑磷	41.54	0.010~1.0	$y=4179.80549x-15.34238$	0.9999	0.008
24	伏杀硫磷	44.80	0.010~1.0	$y=1687.96493x-6.17294$	0.9998	0.010
25	亚胺硫磷	45.21	0.010~1.0	$y=911.27963x-4.06083$	0.9999	0.010
26	谷硫磷	48.02	0.010~1.0	$y=545.64082x-3.74118$	0.9991	0.010

限,结果一并在表 4 中给出。从表 4 中重复性限数据可知,在 0.10 mg/kg 加标水平下,所有待测物的重复线性位于 0.0047~0.0097 之间,均小于 GB 23200.

116-2019《食品安全国家标准植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定》^[20] 给出的相同浓度下的重复性限。

表 4 样品中 26 种有机磷类农药残留量的加标回收测定结果(n=5)

Table 4 Results for recovery determination of the target organophosphorus pesticides in samples (n=5)

加标水平		0.02 mg/kg			0.10 mg/kg			0.50 mg/kg		
序号	待测物质	测定值(mg/kg)	加标回收率(%)	重复性限	测定值(mg/kg)	加标回收率(%)	重复性限	测定值(mg/kg)	加标回收率(%)	重复性限
1	敌敌畏	0.0214±0.0008	106.91	0.0066	0.0994±0.0022	99.40	0.0066	0.4989±0.0031	99.77	0.0093
2	灭线磷	0.0207±0.0010	103.68	0.0031	0.1008±0.0029	100.75	0.0086	0.5303±0.0086	106.07	0.0257
3	硫线磷	0.0194±0.0011	97.22	0.0034	0.1021±0.0031	102.07	0.0094	0.5285±0.0086	105.69	0.0257
4	甲拌磷	0.0204±0.0013	102.05	0.0039	0.1003±0.0026	100.30	0.0078	0.5141±0.0078	102.82	0.0235
5	治螟磷	0.0191±0.0011	95.50	0.0033	0.0994±0.0021	99.44	0.0063	0.5262±0.0098	105.24	0.0294
6	氧乐果	0.0232±0.0003	116.19	0.0009	0.0806±0.0021	80.62	0.0078	0.4470±0.0133	88.60	0.0400
7	特丁硫磷	0.0197±0.0010	98.41	0.0031	0.0958±0.0021	95.79	0.0079	0.4938±0.0071	98.77	0.0214
8	二嗪磷	0.0185±0.0010	92.28	0.0030	0.0946±0.0022	94.57	0.0065	0.4893±0.0068	97.86	0.0205
9	乐果	0.0180±0.0009	90.02	0.0028	0.0813±0.0008	82.29	0.0053	0.4062±0.0085	81.24	0.0254
10	氯唑磷	0.0196±0.0011	97.81	0.0034	0.0936±0.0027	93.61	0.0080	0.4839±0.0063	96.79	0.0189
11	甲基毒死蜱	0.0165±0.0006	82.32	0.0019	0.0820±0.0028	81.98	0.0083	0.4261±0.0142	85.22	0.0425
12	甲基对硫磷	0.019±0.0010	94.98	0.0029	0.0806±0.0022	80.61	0.0065	0.4127±0.0085	82.55	0.0256
13	毒死蜱	0.0227±0.0004	113.31	0.0013	0.0966±0.0019	96.62	0.0058	0.4987±0.0169	99.74	0.0508
14	杀螟硫磷	0.0170±0.0010	84.81	0.0031	0.0831±0.0016	83.09	0.0047	0.4162±0.0153	83.24	0.0458
15	马拉硫磷	0.0196±0.0011	97.75	0.0032	0.0810±0.0016	82.56	0.0078	0.4216±0.0167	84.32	0.0501
16	倍硫磷	0.0190±0.0007	95.19	0.0021	0.0835±0.0022	83.55	0.0065	0.4289±0.0128	85.77	0.0385
17	甲基异柳磷	0.0189±0.0010	94.44	0.0031	0.0887±0.0029	88.72	0.0087	0.4664±0.0053	93.27	0.0158
18	水胺硫磷	0.0186±0.0011	92.76	0.0034	0.0874±0.0025	87.37	0.0075	0.4539±0.0044	90.78	0.0133
19	丙溴磷	0.0229±0.0015	114.37	0.0044	0.0959±0.0023	92.90	0.0070	0.4778±0.0117	95.56	0.0350
20	杀扑磷	0.0207±0.0013	103.62	0.0039	0.0820±0.0032	81.95	0.0097	0.4075±0.0096	81.51	0.0289
21	甲基硫环磷	0.0198±0.0012	99.06	0.0036	0.0832±0.0024	83.18	0.0072	0.4280±0.0074	85.61	0.0221
22	硫环磷	0.0207±0.0010	103.73	0.0029	0.0902±0.0022	90.16	0.0066	0.4628±0.0040	92.56	0.0120
23	三唑磷	0.0209±0.0012	104.41	0.0035	0.0889±0.0023	88.90	0.0070	0.4300±0.0146	86.00	0.0438
24	伏杀硫磷	0.0200±0.0009	100.06	0.0027	0.0829±0.0026	82.89	0.0077	0.4531±0.0166	90.62	0.0499
25	亚胺硫磷	0.0217±0.0015	108.54	0.0044	0.0864±0.0027	86.40	0.0080	0.4151±0.0121	83.02	0.0364
26	谷硫磷	0.0206±0.0013	102.75	0.0040	0.1012±0.0030	101.20	0.0090	0.5132±0.0157	102.64	0.0471

2.5 实际样品测定

随机选取 10 份小麦胚片产品作为实际样品, 采用本实验所描述的方法进行检测, 其中 2 份样品中检出了本实验涉及的目标农药, 其余 8 份样品中均未检出本实验涉及的目标农药。在 2 份阳性样品中, 1 份检出马拉硫磷, 含量为 0.074±0.005 mg/kg, 一份检出甲基毒死蜱和杀螟硫磷, 含量分别为 0.062±0.004 和 0.043±0.002 mg/kg, 均小于 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中最大残留限量》中规定的小麦胚产品中相关农药的最大残留限量。

3 结论

本实验建立了一种 QuEChERS 净化技术联用气相色谱法同时测定小麦胚片产品中多种有机磷农药残留量的方法, 并采用低、中、高三个浓度水平的加标回收试验验证了方法的准确性和可靠性, 得到较好结果。同时, 评价了基质效应对测定结果的影响, 结果表明所有的待测目标物均表现出不同程度的基质增强效应, 其增强程度因农药的自身性质和浓度水平而异, 同时与样品中基体含量的高低有一定关联。该方法前处理简便且操作简单、灵敏度好、准确度高, 可满足以小麦胚为主要原料的食品中 26 种有机磷农药的同时测定, 有望为小麦胚片及其深加工产品中

有机磷农药残留的阳性初筛和定量检测提供帮助。

参考文献

[1] DIPAKSHI S, AVINASH N, YOGESH B P, et al. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review[J]. *Talanta*, 2010, 82: 1077-1089.

[2] 黄婷婷. 食品中有机磷农药残留检测方法的改进研究[J]. *现代食品*, 2021(2): 185-187. [HUANG Tingting. Improvement of the detection method of organophosphate pesticide residues in food[J]. *Modern Food*, 2021(2): 185-187.]

[3] 蒲继峰, 潘虎, 代艳娜, 等. 气相色谱法测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(4): 1192-1196. [PU Jifeng, PAN Hu, DAI Yanna, et al. Determination of 12 kinds of organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(4): 1192-1196.]

[4] 洪泽淳, 熊含鸿, 刘莹莹, 等. 气相色谱法测定蔬菜中 16 种有机磷农药残留量的测量不确定度评定[J]. *食品工业*, 2020, 41(3): 239-245. [HONG Zechun, XIONG Hanhong, LIU Yingying, et al. Measurement uncertainty of determination of profenofos (PFF) residues in cucumber evaluated by gas chromatography (GC) [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(3): 239-245.]

[5] HAIZARUL A S, AHMAD M, BAHRUDDIN S. Determina-

- tion of organophosphorus pesticide residues in vegetables using solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-flame photometric detector[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12: 1934–1944.
- [6] 陈若虹, 凌东辉, 段夏菲. 高效液相色谱法同时测定果汁饮料中的10种有机磷农药[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, 21(4): 854–855, 858. [CHEN Ruohong, LIN Donghui, DUAN Xiafei. Simultaneous determination of 10 organophosphorus pesticides in fruit juices by HPLC[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2011, 21(4): 854–855, 858.]
- [7] 杨敏, 王翠萍, 张见, 等. 基于气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测植物源食品中多农药残留的文献计量学分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 667–672. [YANG Min, WANG Cuiping, ZHANG Jian, et al. Bibliometric analysis of multi pesticide residues in plant derived food based on gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(2): 667–672.]
- [8] SAIDA B, MARTIN V, Wafa Z, et al. Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129932.
- [9] YU C C, HAO D Y, CHU Q, et al. A one adsorbent QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of 10 organophosphorus pesticide residues in tea[J]. *Food Chemistry*, 2021, 321: 126657.
- [10] 杨冬莹, 接伟光, 乔巍, 等. 谷物中农药残留检测方法研究现状[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(1): 1–5, 9. [YANG Dongying, JIE Weiguang, QIAO Wei, et al. Research status on the detection methods of pesticide residue in grain[J]. *Cereals & Oils*, 2022, 35(1): 1–5, 9.]
- [11] MAHDI G, PARISA M, MAJID K, et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides residues in vegetable, fruit juice, and milk samples with magnetic dispersive micro solid-phase extraction and chromatographic method, recruitment of simplex lattice mixture design for optimization of novel sorbent composites[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1178: 338802.
- [12] 孟祥龙, 张云清, 范广宇, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定粮谷中的51种农药残留[J]. *食品科学*, 2016, 37(22): 216–223. [MENG Xianglong, ZHANG Yunqing, FAN Guangyu, et al. Determination of 51 pesticide residues in cereals using accelerated solvent extraction and gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2016, 37(22): 216–223.]
- [13] 刘国平, 黄诚, 薛荣旋, 等. 凝胶渗透色谱净化系统与气相色谱-串联质谱法检测5种食品中14种有机磷和7种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(4): 366–372. [LIU Guoping, HUANG Cheng, XUE Songxuan, et al. Determination of 14 organophosphorus pesticides and 7 pyrethroids pesticides in five kinds of food by GPC and GC-MS/MS[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2014, 26(4): 366–372.]
- [14] 连玉晶, 周一冉, 孙欣, 等. 基于胺基功能化磁性纳米粒子改进QuEChERS方法结合GC-MS/MS检测果蔬中7种农药残留[J]. *食品科学*, 2021, 42(4): 297–304. [LIAN Yujing, ZHOU Yiran, SUN Xin, et al. Development of a modified QuEChERS method based on amine-functionalized iron oxide nanoparticles for the simultaneous determination of seven pesticides in fruits and vegetables by GC-MS/MS[J]. *Food Science*, 2021, 42(4): 297–304.]
- [15] RABAB A H, AHMAD A, AYMAN A G, et al. Development of QuEChERS extraction method for the determination of pesticide residues in cereals using DART-TOF-MS and GC-MS techniques correlation and quantification study[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 98: 103822.
- [16] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 2763-2021 食品安全国家标准-食品中农药残留最大限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 1–380. [National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. GB 2763-2021 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2018: 2–4.]
- [17] 兰建丽, 刘娟, 吕月智. 小麦胚的营养价值和开发利用[J]. *食品工业科技*, 2001, 22(3): 82–83. [LAN Jianli, LIU Juan, LÜ Yuezhi. The nutritional value and the application of wheat germ[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2001, 22(3): 82–83.]
- [18] 赵福利, 钟葵, 佟立涛, 等. 不同产地小麦胚芽营养成分的比较分析[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(3): 182–188. [ZHAO Fuli, ZHONG Kui, TONG Litao, et al. Analysis of nutritional components of wheat germ from different producing areas[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(3): 182–188.]
- [19] 黄永军, 周建新, 沈新春. 小麦胚在食品工业中的研究进展与前景[J]. *粮食与饲料工业*, 2016(2): 23–25. [HUANG Yongjun, ZHOU Jianxin, SHEN Xinchun. Recent application and prospects of wheat germ in the food industry[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2016(2): 23–25.]
- [20] 黄继红, 陈文静, 廖爱美, 等. 麦胚活性成分研究进展[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(1): 114–123. [HUANG Jihong, CHEN Wenjing, LIAO Aimei, et al. Review on active components of wheat-embryo[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 42(1): 114–123.]
- [21] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 23200.116-2019 食品安全国家标准-植物源性食品中90种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2019: 2–3. [National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. GB 23200.116-2019 National food safety standard-Determination of 90 organophosphorus pesticides and metabolites residues in foods of plants origin-gas chromatography method[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2019: 2–3.]
- [22] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 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[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018: 2–4. [National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. GB 23200.113-2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plants origin-gas chromatography-tandem mass spe-

ctrometry method[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2018: 2-4.]

[23] 鲍忠赞. 气相色谱法探究果蔬中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的基质效应[J]. 农药, 2018, 57(12): 890-894. [BAO Zhongzan. Matrix effects of organochlorine and pyrethroidpesticides in fruits and vegetables using gas chromatography[J]. Agrochemicals, 2018, 57(12): 890-894.]

[24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 3. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 32465-2015 Requirementd for verification & validation of detection methods and internal quality control on chemical analysis[S]. Beijing: China Standards Press, 2016: 3.]

[25] 中华人民共和国农业部. NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 4. [Ministry of Agriculture and Rural Affairs. NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamatepesticedes in vegetables and fruits[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2008: 4.]

[26] SCHENCK F J, LEHOTAY S J. Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residue in food[J]. Journal of Chromatography A, 2000 (868): 51-61.

[27] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, 26(1): 98-104. [HE Limin, LIU Xiangguo, ZENG Zhenling. Solutions to matrix-induced response enhancement inpesticide residue analysis by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(1): 98-104.]

[28] 张利强, 程盛华, 李琪, 等. 气相色谱法测定谷物中 9 种有机磷农药残留量的基质效应[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(2): 136-140. [ZHANG Liqiang, CEHNG Shenghua, LI Qi, et al. Matrix effect on GC determination of 9 organophosphorus pesticides in grains[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(2): 136-140.]

[29] 易盛国, 侯雪, 韩梅, 等. 气相色谱-串联质谱法检测蔬菜农药残留基质效应与基质分类的研究[J]. 西南农业学报, 2012, 25(2): 537-543. [YI Shengguo, HOU Xue, HAN Mei, et al. Study on matrix effects and matrix classification of pesticide residues in vegetable by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Southwest China Journal of Agricultural Science, 2012, 25(2): 537-543.]

[30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 27. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food[S]. Beijing: China Standards Press, 2008: 27.]