

茶基质对气相色谱法 定量分析有机磷农药的影响

张 艳¹, 聂青玉^{1,*}, 王圣开², 付 勋¹

(1. 重庆三峡职业学院, 重庆 404155;

2. 重庆市万州食品药品检验所, 重庆 404155)

摘 要: 选用茶叶、茶汤为基质, 气相色谱法分析茶叶、茶汤对毒死蜱、甲基对硫磷、敌敌畏的基质效应。结果表明: 优化色谱条件下, 3 种农药有较好分离效果和重现性。以不添加基质标准曲线与分别添加 2 种基质标准曲线的 R^2 值均大于 0.99; 同一种农药基质标准曲线斜率与纯溶剂标准曲线斜率之比得出, 基质增强效应明显, 茶叶茶汤对 3 种农药的基质效应为敌敌畏 > 甲基对硫磷 > 毒死蜱。基质对回收率有较大影响, 以添加基质的标准曲线定量, 3 种农药 3 个加标水平的回收率为 74.75%~113.20%; 以不添加基质的标准曲线定量, 3 种农药 3 个加标水平的回收率为 80.40%~133.80%, 其中茶叶 3 种农药加标量为 0.4 mg/kg 时, 3 种农药的回收率均超过 120%。RSD(相对标准偏差)在 0.79%~6.57% 之间, 基质对 RSD 影响不明显。说明茶基质对低浓度 3 种农药具有明显基质增强效应, 采用基质标准溶液的定量方式对低浓度水平有机磷农药的检测有较好准确度。

关键词: 茶叶, 茶汤, 基质, 气相色谱, 有机磷, 定量分析

Effect of Tea Substrate on Quantitative Analysis of Organophosphorus Pesticides by GC Chromatography

ZHANG Yan¹, NIE Qing-yu^{1,*}, WANG Sheng-kai², FU Xun¹

(1. Chongqing Three Gorges Vocational College, Chongqing 404155, China;

2. Wanzhou Food and Drug Inspection, Chongqing 404155, China)

Abstract: Tea and tea soup were used as matrix, the matrix effects of chlorpyrifos, methyl parathion and dichlorvos were analyzed by gas chromatography. The results were as follows: Under the optimized chromatographic conditions, the 3 pesticides had good separation effect and reproducibility. The R^2 values of standard curves without matrix addition and those with two matrix addition were both greater than 0.99. The ratio of the slope of the standard curve of the same pesticide matrix to that of the standard curve of the pure solvent showed that the enhancement effect of the matrix was obvious. The enhancement effect of matrix on 3 pesticides was dichlorvos > methyl parathion > chlorpyrifos. Matrix had great influence on recovery rate, the recoveries of three standard levels of pesticides in tea were 74.75%~113.20% based on the standard curve of adding substrates, and 80.40%~133.80% based on the standard curve of not adding substrates, when the additive scalar in the tea was 0.4 mg/kg, the recovery rates of the 3 pesticides were all greater than 120%. The RSD value was 0.79%~6.57%, and the matrix had no obvious effect on RSD. It showed that tea had obvious matrix enhancement effect on the low concentration of 3 kinds of pesticide, calibration method using matrix standard curve had good accuracy for the detection of low concentration organophosphorus pesticides.

Key words: tea; tea soup; matrix; gas chromatography; organic phosphorus; quantitative analysis

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)13-0211-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.13.034

引文格式: 张艳, 聂青玉, 王圣开, 等. 茶基质对气相色谱法定量分析有机磷农药的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(13): 211-214, 220.

茶树一般生长于温暖湿润的气候环境, 容易发病虫害。目前, 茶树虫害超过 800 种, 已经发现的茶树病害超过 130 种^[1]。茶树使用农药已经超过 80

种, 常见农药为有机磷类、有机氯类农药^[2]。随着病虫害耐药性增加, 使用农药剂量、种类日益增多, 茶叶中农药残留已经严重影响了茶产品的质量安全。

收稿日期: 2018-11-23

作者简介: 张艳(1982-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品分析与检测, E-mail: wskzyan@163.com。

* 通讯作者: 聂青玉(1974-), 女, 硕士, 教授, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: 38522791@qq.com。

目前,茶叶农药残留的分析方法主要有气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法等^[3-7]。由于茶叶中含有多种有机酸、咖啡碱、游离糖、儿茶素、色素、锌、硒、锰等微量物质^[8],这些成分在农残测定中,常会产生基质效应,即对于相同浓度的农药,其在基质溶液中的色谱响应会比其在纯溶剂中的响应高,从而影响待测农药组分定量的准确性^[9-10],因此研究茶基质对农残测定的影响很有必要。

近年来,有关茶叶农药残留的分析研究主要集中在检测色谱条件的优化、样品前处理、茶叶茶汤中农药残留的测定等方面^[11-15],而茶基质对 GC-NPD (气相色谱-氮磷检测器)法定量分析有机磷农药的影响报道较少。考虑到茶叶是冲泡后饮用茶汤,所以溶出到茶汤中的残留农药及其它有害物质也可能会影响人体健康。因此,本试验选取茶叶、茶汤为基质,气相色谱法分析两种基质对敌敌畏、毒死蜱、甲基对硫磷 3 种农药线性的影响;通过不同加标水平,比较添加基质标准曲线与纯溶剂标准曲线两种校正方法对测定结果准确度和精密度的影响,以期优化气相色谱定量分析有机磷农药残留的方法,提高检测结果准确度。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

移都秀芽 重庆聚缘川秀茶叶有限公司;敌敌畏、毒死蜱、甲基对硫磷农药标准品(纯度 99%) 中国标准物质中心;乙腈(色谱纯)、丙酮、无水硫酸镁、氯化钠 成都市科龙化工试剂厂;石墨化碳(GCB)、N-丙基乙二胺(PSA)(色谱纯) 博纳艾杰尔公司。

Agilent GC 7890A 气相色谱仪(带氮磷检测器 NPD) 安捷伦科技有限公司;NVL5100B 天平 奥豪斯仪器有限公司;Mixplus 漩涡振荡仪 合肥艾本森科学仪器有限公司;HR2084 打浆机 珠海飞利浦家庭电器有限公司;MD-200 氮吹仪 杭州佑宁仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 茶叶:新购茶叶经粉碎后,过 20 目筛制成粉状试样。茶汤:取茶样 3 g 置于茶杯中,按茶水比(质量体积比)1:50 注入沸水,加盖计时 4 min,滤出茶汤^[14]。

1.2.2 样品前处理 分别称取茶叶 5 g、茶汤 10 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,用 20 mL 乙腈溶液提取,漩涡混匀 2 min,超声提取 10 min 后过滤,滤液收集到装有 2~3 g 氯化钠的具塞量筒中,剧烈振荡后静置,使乙腈相和水相分层。吸取 4.00 mL 上清液于装有 0.1 g PSA、0.1 g GCB 和 0.3 g 无水硫酸镁的离心管中^[15-16],涡旋 2 min,于 8000 r·min⁻¹ 条件下离心 5 min。取 2.00 mL 上清液于刻度试管中,40 ℃ 氮吹至近干,用丙酮定容至 2.00 mL,过 0.22 μm 有机系滤膜上机^[17]。

1.2.3 GC 条件 色谱柱:19091J-413(30 m×320 μm×0.5 μm);载气为氮气;氮气流速为 11 mL/min,氢气流速为 3 mL/min,空气流速为 60 mL/min;隔垫吹扫流量:5 mL/min,溶剂延迟 3 min;进样口温度:

250 ℃,NPD 检测器温度 340 ℃;升温程序:初温 80 ℃,以 20 ℃/min 升温至 120 ℃,保持 2 min,以 20 ℃/min 升温至 230 ℃,保持 3 min,以 10 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 3 min;进样方式:脉冲不分流进样,进样量为 1.0 μL^[18]。

1.2.4 标准曲线绘制 标准储备溶液的配制:将 3 种农药标准品(敌敌畏、毒死蜱、甲基对硫磷)用丙酮稀释定容配制成 3 种农药浓度均为 10 μg/mL 的混标储备溶液。吸取 10 μg/mL 的 3 种农药标准储备溶液,丙酮稀释成 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 μg/mL 的标准溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制纯溶剂标准曲线。称取按上述样品前处理和检测条件下检测确定不含上述 3 种农药的茶叶 5 g、茶汤 10 g,按 1.2.2 样品前处理方法提取、净化、浓缩近干后,分别加入 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 μg/mL 的 3 种农药混合标准溶液 2.00 mL,上机检测,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制基质标准曲线。

1.2.5 准确度和精密密度实验 选取茶叶 5 g、茶汤 10 g,加入一定量 10 μg/mL 混合标准溶液储备液,茶叶基质 3 种农药理论加标量为 0.4、0.8、2.0 mg/kg、茶汤基质 3 种农药理论加标量为 0.1、0.2、0.4 mg/kg,按 1.2.2 提取、净化、浓缩后加入 2 mL 丙酮定容,上机检测。每个加标水平做 3 个平行试验,计算加标回收率及相对标准偏差。

1.3 数据处理

本文所用数据均采用 Excel 软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 有机磷农药混标色谱图

NPD 检测器 BLOS 钨珠经过 72 h 老化后,输出电压 0.68 V 时,输出值大于 20,趋于稳定。考虑到有机磷类农药吸附问题,换用带玻璃毛超高惰性衬管 5190-2293。3 种农药的混合标准溶液连续进样 6 次。经反复试验,按 1.2.3 色谱条件进样分析,3 种农药混标色谱图见图 1。图 1 显示,敌敌畏、甲基对硫磷和毒死蜱分别在 6.517、11.321、12.114 min 出峰,3 种农药具有较好的分离效果。6 次重复进样 3 种农药峰面积 RSD 为 1.35%~2.58%,重现性好。

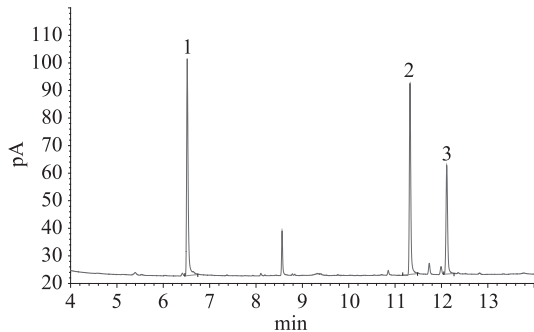


图1 敌敌畏、甲基对硫磷和毒死蜱混标色谱图

Fig.1 The mixed-label chromatogram of dichlorvos, methyl parathion and chlorpyrifos
注:1:敌敌畏;2:甲基对硫磷;3:毒死蜱。

2.2 基质对标准曲线线性的影响

分别用丙酮及茶叶、茶汤基质按 1.2.4 方法配制

纯溶剂标准溶液及基质标准溶液进行测定。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,结果见图2~图4。如图2~图4所示,茶叶茶汤配制的标准曲线与纯溶剂标准曲线相比,用基质配制标准溶液的响应值明显高于同浓度的纯溶剂标准溶液响应值,说明基质增强效应明显。这是因为茶叶中含有色素、有机酸、矿物质等基质成分,基质成分对待测组分提取、净化除杂环节造成干扰,同时在色谱分离时,基质成分与待测组分共洗脱,从而影响待测成分的检测。采用同一种农药基质标准曲线斜率与纯溶剂标准曲线斜率之比判断同一基质对不同农药的基质效应影响。以茶叶为基质配制敌敌畏、甲基对硫磷和毒死蜱得到的标准曲线斜率与不添加基质标准曲线斜率之比分别为1.25、1.18和1.06;以茶汤为基质配制敌敌畏、甲基对硫磷和毒死蜱得到的标准曲线与不添加基质标准曲线斜率之比分别为1.11、1.08和1.03,由此得出,茶叶茶汤对3种农药的基质效应为敌敌畏>甲基对硫磷>毒死蜱。

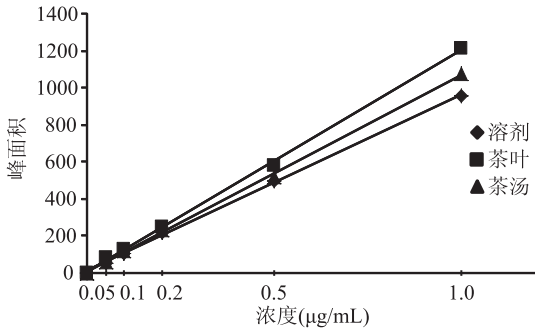


图2 敌敌畏标准曲线
Fig.2 Standard curve of dichlorvos

3种有机磷农药在0.05~1.00 μg/mL的浓度范围内,线性方程、决定系数、检出限(LOD)、定量限(LOQ)结果见表1(LOD、LOQ分别以最低添加水平色谱图中3倍、10倍噪声表示)。通过对2种基质与纯溶剂标准溶液进行线性比较分析可知:3种农药线性方程的决定系数 R^2 均大于0.99,无明显差异,LOD均低于0.02 mg/kg,LOQ低于0.04 mg/kg,有较高灵敏度,能够满足定量分析要求^[20]。

2.3 基质对回收率及精密度的影响

以茶叶、茶汤为样品的加标回收试验,分别按表

表1 3种有机磷农药在溶剂、基质中的线性方程、 R^2 、检出限和定量限

Table 1 Linear equations, R^2 , LOD and LOQ of three organophosphorus pesticides in solvent and matrices

农药	线性方程	R^2	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
丙酮	敌敌畏 $Y = 957.92X + 10.27$	0.9992	0.0054	0.0178
	毒死蜱 $Y = 1220X + 9.4032$	0.9995	0.0082	0.0278
	甲基对硫磷 $Y = 842.15X + 2.8057$	0.9994	0.0072	0.0252
茶叶	敌敌畏 $Y = 1197.7X + 6.5701$	0.9991	0.0069	0.0228
	毒死蜱 $Y = 1299.2X + 21.057$	0.9990	0.0102	0.0341
	甲基对硫磷 $Y = 990.4X - 0.0288$	0.9987	0.0085	0.0289
茶汤	敌敌畏 $Y = 1067.4X + 6.6083$	0.9992	0.0062	0.0217
	毒死蜱 $Y = 1256.5X + 1.9714$	0.9992	0.0098	0.0332
	甲基对硫磷 $Y = 913.02X - 2.6364$	0.9990	0.0092	0.0322

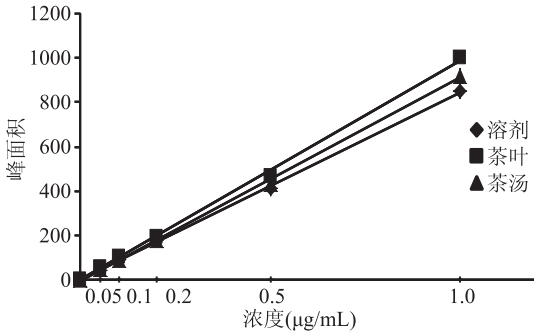


图3 甲基对硫磷标准曲线
Fig.3 Standard curve of parathion methyl

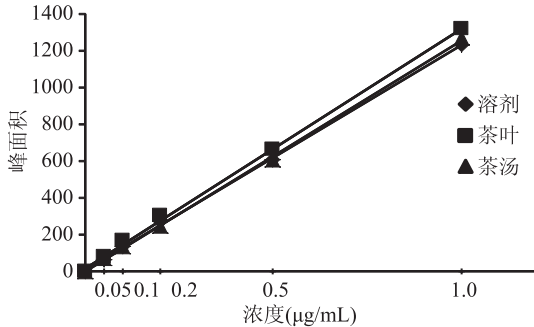


图4 毒死蜱标准曲线
Fig.4 Standard curve of chlorpyrifos

1的基质与纯溶剂标准曲线进行校正,计算加标回收率及相对标准偏差,结果见表2和表3。

由表2、表3可知,以添加基质标准曲线定量,3种农药回收率范围74.75%~113.20%;而以纯溶剂标准曲线定量,回收率范围为80.40%~133.80%,其中茶叶加标回收实验中,敌敌畏、毒死蜱和甲基对硫磷理论加标量为0.4 mg/kg时,回收率分别为133.80%、123.60%、129.80%,理论加标量为0.8、2.0 mg/kg时,回收率均小于120%,由此得出,基质对低浓度农药影响大于对高浓度农药的影响。通过纯溶剂标准曲线与添加基质标准曲线两种定量方法比较,发现低浓度加标水平实验中,基质标准曲线定量的回收率更接近100%,高浓度加标水平实验中,纯溶剂标准曲线定量得到的回收率更接近100%。这是因为基质效应的大小与分析物浓度大小有关。当农药浓度低,由于茶叶基质成分的存在,减少色谱系统活性点与待测成分作用机会,使检测信号增强。随着待测

表2 3种有机磷农药基质标准曲线计算准确度和精密度结果($n=3$)Table 2 Accuracy and precision calculated by matrix standard curve of three organophosphorus pesticides($n=3$)

农药	茶叶				茶汤			
	加标量 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	加标量 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
敌敌畏	0.40	0.440	110.10	4.87	0.10	0.106	106.40	3.77
	0.80	0.750	93.75	2.81	0.20	0.202	101.10	5.35
	2.00	1.688	84.42	6.52	0.40	0.373	93.35	5.02
毒死蜱	0.40	0.428	107.10	3.25	0.10	0.102	102.40	1.87
	0.80	0.726	90.70	3.92	0.20	0.187	93.50	3.74
	2.00	1.875	93.74	3.07	0.40	0.337	84.35	0.79
甲基对硫磷	0.40	0.453	113.20	3.82	0.10	0.095	95.00	3.68
	0.80	0.598	74.75	3.50	0.20	0.165	80.23	2.78
	2.00	1.749	87.44	4.40	0.40	0.357	89.35	5.60

表3 3种有机磷农药溶剂标准曲线计算准确度和精密度结果($n=3$)Table 3 Accuracy and precision calculated by solvent standard curve of three organophosphorus pesticides($n=3$)

农药	茶叶				茶汤			
	加标量 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	加标量 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
敌敌畏	0.40	0.535	133.80	5.04	0.10	0.111	110.90	4.03
	0.80	0.922	115.30	2.87	0.20	0.218	108.90	5.54
	2.00	2.096	104.80	6.57	0.40	0.408	102.10	5.11
毒死蜱	0.40	0.494	123.60	2.99	0.10	0.093	93.20	2.11
	0.80	0.811	101.40	3.74	0.20	0.180	90.20	3.99
	2.00	2.035	101.70	3.00	0.40	0.335	83.85	2.12
甲基对硫磷	0.40	0.519	129.80	3.91	0.10	0.090	90.00	4.21
	0.80	0.690	86.25	3.58	0.20	0.161	80.40	3.00
	2.00	2.043	102.20	4.43	0.40	0.375	93.65	5.80

农药浓度增大,基质效应减小,基质增强效应反而能够弥补气相色谱检测方法过程中提取不彻底、净化、浓缩损失、膜吸附等原因造成的回收率偏低的情况。同一种农药在同一加标水平采用纯溶剂标准曲线定量的回收率均高于基质标准曲线定量的回收率,具有明显的基质增强效应。3种农药在茶叶、茶汤中加标,两种定量方式得到的相对标准偏差在0.79%~6.57%之间。同一农药在同一空白样品同一加标水平中,两种校正方法得出RSD略有差异,但无明显变化规律。

3 结论

GC-NPD分析方法测定有机磷农药,农药分离效果较好,3种有机磷农药6次连续进样的峰面积RSD值1.35%~2.58%,重现性好。考查茶叶、茶汤基质对敌敌畏、甲基对硫磷和毒死蜱的线性、准确度和精密度的影响,结果表明:3种农药在0.05~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内,决定系数无明显差异, R^2 均大于0.99,具较高的灵敏度;同种农药基质配制标准溶液响应值明显高于同浓度纯溶剂标准溶液,说明基质增强效应明显。通过纯溶剂标准曲线与添加基质标准曲线两种定量方法比较,相对标准偏差在0.79%~6.57%之间,无明显差异;基质对低浓度加标水平实验回收率影响较大,而高浓度加标水平实验中,溶剂标准曲线定量得到的回收率更接近100%,准确度更

高。本实验只以移都秀芽为研究对象,对其他品种茶叶对有机磷定量分析的影响有待进一步研究。

参考文献

- [1]文洋,谭君,谭斌,等.茶叶中农药残留检测方法研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(3):827.
- [2]刘艳芳,王胜鹏.中国茶叶安全现状及产地溯源技术研究[J].湖北农业科学,2014,5(24):5914.
- [3]Zhu X Q,Zhao W,Chen T L.Modified QuEChERS method with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of 5 organophosphorus pesticides in tea[J].Journal of Analytical Science,2018(2):176-180.
- [4]Cho S K,Abdelaty A M,Rahman M M,et al.Simultaneous multi-determination and transfer of eight pesticide residues from green tealeaves to infusion using gas chromatography[J].Food Chemistry,2014,165(3):532-539.
- [5]Chen H P,Yin P,Wang Q H,et al.A modified QuEChERS sample preparation method for the analysis of 70 pesticide residues in tea using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J].Food Anal Methods,2014,7:1577-1587.
- [6]江波,徐昆龙,田洋,等.晒青茶叶和烘青茶叶成分比较研究[J].云南农业大学学报,2010,25(3):409-412.

(下转第220页)

调味品,2008(1):84-87.

[11]李东,左勇,袁跃,等.藤椒油生产工艺条件的优化[J].中国调味品,2013,38(7):70-73.

[12]蒋燕,蒲彪,王汉清,等.不同方法提取冷榨藤椒油中的油脂及其成分分析[J].食品与机械,2016(1):130-134.

[13]周婷,蒲彪,姜欢笑,等.不同方法提取的藤椒油脂脂肪酸组成成分分析[J].核农学报,2015,29(7):1323-1328.

[14]芮汉明,郭凯.食品香气的综合评价技术[J].食品工业科技,2008,29(7):277-280.

[15]王芙蓉,张晓鸣,佟建明,等.食品风味分析技术研究进展[J].食品研究与开发,2008,29(3):170-172.

[16]钱敏,刘坚真,白卫东,等.食品风味成分仪器分析技术研究进展[J].食品与机械,2009,25(4):177-181.

[17]杨静,赵镭,史波林,等.青花椒香气快速气相电子鼻响应特征及GC-MS物质基础分析[J].食品科学,2015,36(22):69-74.

[18]胡光辉,刘伟丽,钱冲,等.气相色谱技术在食品安全检测中的应用[J].食品安全质量检测学报,2016,7(11):

4312-4317.

[19]黄凤丽.气相色谱在医药检测中的应用的研究进展[J].安徽农业科学,2012,40(33):16035-16037.

[20]许冬梅.顶空气相色谱质谱法同步测定污水厂中17种挥发性有机物[J].福建分析测试,2015,24(2):10-17.

[21]沈璐,车文军,王燕芹,等.静态顶空-气相色谱-质谱法同时测定香精香料中14种有毒挥发性有机溶剂残留[J].食品科学,2017,38(24):302-306.

[22]杨春英,刘学铭,王思远,等.SPME-GC/MS分析植物油挥发性风味成分[J].中国粮油学报,2015(10):127-134.

[23]麻琳,何强,赵志峰,等.三种花椒精油的化学成分及其抑菌作用对比研究[J].中国调味品,2016,41(8):11-16.

[24]唐课文,阎建辉,许友,等.花椒挥发油的化学成分分析[J].分析化学,2003,31(3):384-384.

[25]曹雁平,张东.固相微萃取-气相色谱质谱联用分析花椒挥发性成分[J].食品科学,2011,32(8):190-193.

[26]祝瑞雪,曾维才,赵志峰,等.汉源花椒精油的化学成分分析及其抑菌作用[J].食品科学,2011,32(17):85-88.

(上接第210页)

殖暗纹东方鲀肉中的挥发性成分[J].食品与发酵工业,2012,38(9):132-140.

[11]黄明泉,韩书斌,孙宝国,等.同时蒸馏萃取/气质联机分析郫县豆瓣酱风味成分的研究[J].食品工业科技,2009,30(4):136-139.

[12]宋焕禄.食品风味化学[M].北京:化学工业出版社,2008.

[13]Yan L,Zhang Y,Tao W,et al.Rapid determination of volatile flavor compounds in soy sauce using head space solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J].Chinese Journal of Chromatography,2008,26(3):285-291.

(上接第214页)

[7]黄田田,汤彬,董晓倩,等.多壁碳纳米管 QuEChERS-气相色谱法测定茶叶中23种有机磷农药残留量[J].食品科学,2018,39(6):315-321.

[8]刘腾飞,董明辉,杨代凤,等.茶叶质量安全主要化学影响因素分析方法研究进展[J].食品科学,2018,39(9):310-318.

[9]刘莉,袁名安,盛仙俏,等.基质效应对黄瓜中4种有机磷农药残留检测的影响[J].浙江农业学报,2014,26(6):1564-1567.

[10]杨旭,汤佳峰,巢文军.基质效应对有机磷农药测定的影响及其解决方法[J].分析测试学报,2009,28(12):1368-1369.

[11]朱作为,张文中,陈沙,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定大米、韭菜、茶叶3种基质中51种农药残留的研究[J].食品安全质量检测学报,2018,9(6):1297-1300.

[12]刘腾飞,董明辉,张丽,等.茶鲜叶中有机磷农药残留分析[J].食品科学技术学报,2016,34(4):66-67.

[13]高艺美,陈萍虹,聂丹丹.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,2018,36(6):531.

[14]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家

[14]李博斌,李祖光,刘兴泉,等.黄酒风味物质与黄酒香气感官评分的定量关系[J].酿酒科技,2008(11):90-92.

[15]武士美,靳汝霖,任为一,等.德氏乳杆菌保加利亚亚种发酵乳中挥发性风味物质的比较分析[J].中国乳品工业,2017,45(9):4-10.

[16]Liang J,Xie J,Hou L,et al.Aroma constituents in shanxi aged vinegar before and after aging[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,2016,64(40):7597-7605.

[17]Hong S P,Lee E J,Kim Y H,et al.Effect of fermentation temperature on the volatile composition of kimchi[J].Journal of Food Science,2016,81(11):C2623-C2629.

标准化管理委员会.GB/T 23776-2018.茶叶感官评审方法[S].北京:中国标准出版社,2018.

[15]胡雪艳,彭涛,陈辉,等.茶叶中10种农药残留的液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法测定[J].食品工业科技,2018,39(17):240-247.

[16]钱承敬,史晓梅,谢云峰,等.气相色谱-串联质谱法测定茶叶茶汤中多种农药残留量[J].食品安全质量检测学报,2017,8(8):3218.

[17]中华人民共和国农业部.NY/T 761-2008.蔬菜和水果中有机磷农药残留检测方法[S].北京:中国农业出版社,2008.

[18]董新风,李丽敏,郭爱静,等.固相萃取-气相色谱双检测器法测定蔬菜中26种有机磷农药残留量[J].中国食品卫生杂志,2012,24(1):41-42.

[19]吴晖,朱珍,风华亮.蔬菜中11种有机磷农药残留的气相色谱检测及其对蔬菜基质的影响[J].食品科学,2011,32(6):198-203.

[20]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.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.