

doi: 10.12452/j.fxcxb.25071003

超高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中烯草胺、 嘧氟磺草胺和三唑酰草胺

邓惠丹¹, 何嘉玲¹, 陈艺锋¹, 程铁辕^{1,2}, 胡江涛³, 薛康^{1,2*}

(1. 成都海关技术中心, 四川 成都 610041; 2. 食品安全检测四川省重点实验室, 四川 成都 610041;
3. 四川国际旅行卫生保健中心, 四川 成都 610041)

摘要: 建立了测定粮谷中3种新型除草剂(烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑酰草胺)残留量的QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法。样品经1%乙酸乙腈溶液提取后, 采用QuEChERS法净化, 净化液在乙腈-0.1%甲酸水溶液流动相体系下经ACQUITY UPLC[®] HSS T3 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)色谱柱梯度洗脱分离, 采用电喷雾离子源电离(ESI), 正离子模式, 多反应监测(MRM)方式进行测定, 基质匹配外标法定量。结果表明, 3种分析物在0.5~100 ng/mL质量浓度范围内线性良好, 相关系数(r)均大于0.996; 3种除草剂的检出限均为0.005 mg/kg, 其中烯草胺、嘧氟磺草胺的定量下限为0.01 mg/kg, 三唑酰草胺的定量下限为0.02 mg/kg; 平均回收率为81.3%~107%, 相对标准偏差(RSD)为0.64%~6.0%。应用该方法在实际粮谷样品中检出2批烯草胺阳性样品(检出量分别为0.057、0.15 mg/kg), 表明该方法适用于粮谷样品中上述3种除草剂的检测。

关键词: UPLC-MS/MS; 烯草胺; 嘧氟磺草胺; 三唑酰草胺; QuEChERS; 粮谷

中图分类号: O657.7; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0170-07

Determination of Pethoxamid, Pyrimisulfan and Ipfen carbazone in Grains by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

DENG Hui-dan¹, HE Jia-ling¹, CHEN Yi-feng¹, CHENG Tie-yuan^{1,2},
HU Jiang-tao³, XUE Kang^{1,2*}

(1. Technology Center of Chengdu Customs, Chengdu 610041, China; 2. Food Safety Detection Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610041, China; 3. Sichuan International Travel Health Care Center, Chengdu 610041, China)

Abstract: A method was proposed for determination of 3 novel herbicides (pethoxamid, pyrimisulfan, ipfen carbazone) residues in grains by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) in combination with QuEChERS pretreatment technology. Samples were extracted with 1% acetic acid in acetonitrile, cleaned up by developed QuEChERS method. The extracts were chromatographically separated using a Waters ACQUITY UPLC[®] HSS T3 chromatographic column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) and a gradient elution was carried out using acetonitrile-0.1% formic acid in water. Confirmation was achieved using electrospray ionization (ESI) in positive mode with multiple reaction monitoring (MRM) and quantification by matrix-matched external standard method. The results showed that 3 analytes had good linearity in the concentration ranges of 0.5~100 ng/mL, with correlation coefficient more than 0.996. The limits of detection (LODs) of 3 herbicides were 0.005 mg/kg. The limits of quantitation (LOQs) for pethoxamid and pyrimisulfan were 0.01 mg/kg, and the LOQ of ipfen carbazone was 0.02 mg/kg. The recoveries ranged from 81.3%~107%, with relative standard deviations (RSDs) between 0.64%~6.0%. The method successfully identified pethoxamid residues at contents of 0.057 mg/kg and 0.15 mg/kg in two distinct grain sample batches, further validating its efficacy for detecting pethoxamid, pyrimisulfan, and ipfen carbazone.

收稿日期: 2025-07-10; 修回日期: 2025-08-10

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFF1100803)

* 通讯作者: 薛康, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: xuekangedhg@163.com

网络首发日期: 2025-11-07

bazone in grain samples.

Key words: UPLC-MS/MS; pethoxamid; pyrimisulfan; ipfencarbazone; QuEChERS; grains

我国是农业大国,除草剂类农药在农业生产中使用频率高,使用时间长,致使大部分野草对传统除草剂出现了明显的抗药性^[1-2]。因此,新型除草剂应运而生,而新型除草剂的原药及代谢物会部分残留在农作物及土壤环境中,并随后在作物的种植、生产和加工进入到多种植物源性食品中且会迁移到人体内,可能会影响人的神经系统、生殖系统和内分泌系统,引发多种疾病^[3-5]。

近年来,一些新型除草剂类农药已在国外上市并使用,例如烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑酰草胺,分别为新型乙酰氯类、二代磺酰胺类和三唑啉酮类除草剂,对禾本科杂草、莎草和阔叶杂草具有高效作用,广泛使用于玉米、大豆、水稻、高粱等谷物种植中,表现出优异的除草效果且对作物高度安全^[6-8]。但此类除草剂的安全隐患也不容忽视,目前主要国家和地区已对上述3种新型除草剂的限量作出了相关要求,如日本要求大米中嘧氟磺草胺和三唑酰草胺的限量值不超过0.05 mg/kg;美国要求饲料玉米、大豆、大米、鸡蛋、肉及副产品中烯草胺的限量值不超过0.01 mg/kg;欧盟要求玉米、大豆等谷物中烯草胺的限量值不超过0.01 mg/kg。而我国目前未对上述3种新型除草剂在食品中的限量作出要求,也没有相关的检测方法与标准,因此,建立一种针对上述新型除草剂残留的检测方法具有较强的实用价值。

除草剂的分析方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[9-12]、气相色谱法(GC)^[13-14]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[15-18]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[19-22]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[23-26]等。本研究参考美国 AOAC 2007.01 QuEChERS 方法^[27],对提取剂和净化材料进行选择与优化,结合具有较高灵敏度和较优选择性的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS),建立了一种操作简单、准确度高、灵敏度高的适用于粮谷中烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑酰草胺除草剂的定性定量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters UPLC I Class TQ-XS 型超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); HC-2016R 型冷冻离心机(中国中科中佳公司); TAITEC SR-1 型高速样品振荡器(日本 TAITEC 公司); Rephile Genie G10 型超纯水系统(上海乐枫生物科技有限公司); AB-204N 型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

甲醇、乙腈、乙酸、乙酸铵、甲酸(色谱纯,西陇科学股份有限公司);无水硫酸镁(分析纯)、乙酸钠(分析纯)、十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈,粒径:40~60 μm)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA,粒径:40~60 μm)、石墨化炭黑(GCB,粒径:40~120 μm)(上海安谱科技有限公司);有机相微孔滤膜(0.22 μm,湖南比克曼有限公司)。

标准品:烯草胺(10 mg, CAS: 106700-29-2, 纯度 99.6%);嘧氟磺草胺(10 mg, CAS: 221205-90-9, 纯度 99.9%);三唑酰草胺(10 mg, CAS: 212201-70-2, 纯度 99.6%),以上标准物质购于四川普西奥标物科技有限公司。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液(1 000 mg/L):分别准确称取烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑酰草胺标准品 10 mg(精确至 0.1 mg)于 10 mL 容量瓶中,加乙腈使其溶解并定容至刻度,振荡混匀,配制成 1 000 mg/L 的标准储备液, -18 ℃及以下条件避光保存,有效期 1 年。

混合标准储备液(100 mg/L):准确吸取烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑酰草胺标准储备液(1 000 mg/L)各 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,振荡混匀, -18 ℃及以下条件避光保存,有效期 6 个月。

混合标准溶液(10 mg/L):准确吸取 1 mL 混合标准储备液(100 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,振荡混匀, -18 ℃及以下条件避光保存,有效期 3 个月。

1.3 试样的制备

粮谷样品随机取样 500 g,用粉碎机粉碎后过 425 μm 标准网筛,放入密封袋中。

1.4 样品前处理

准确称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 水振荡混匀, 静置 30 min。加入 15 mL 乙酸-乙腈溶液(体积比 1:99)及 1 颗均质子, 剧烈振荡 2 min, 加入 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 乙酸钠, 剧烈振荡 1 min 后, 6 000 r/min 离心 5 min。定量吸取上清液至净化管中(每毫升提取液使用 150 mg 无水 MgSO_4 、50 mg C_{18} 和 50 mg PSA), 涡旋振荡 2 min。6 000 r/min 离心 5 min, 吸取上清液过 0.22 μm 微孔滤膜, 待测。

1.5 分析条件

1.5.1 色谱条件 ACQUITY UPLC[®] HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 1 μL 。流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为乙腈, 流速: 0.30 mL/min。梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 50% B; 0.5~4.0 min, 50%~80% B; 4.0~5.0 min, 80% B; 5.0~5.5 min, 80%~50% B; 5.5~7.0 min, 50% B。

1.5.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI); 正离子扫描; 多反应监测(MRM)模式; 电喷雾电压 3.0 kV; 去溶剂气流速 800 L/h; 去溶剂气温度 550 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气压力 0.7 MPa; 其他质谱参数见表 1。

表 1 3 种除草剂的名称及质谱参数

Table 1 Compound names and MS parameters of 3 herbicides

No.	Compound	Retention time/min	Parent ion(m/z)	Product ion(m/z)	Cone voltage/V	CE/eV
1	Pethoxamid	3.60	296.39	131.14 [*] , 250.22	28	22, 12
2	Pyrimisulfan	2.60	420.37	370.19 [*] , 255.22	22	18, 26
3	Ipfencarbazone	4.15	427.29, 429.35	198.18 [*] , 198.18	20	12, 12

* quantitative ion

1.6 数据处理

采用 Masslynx V4.2 软件(Waters 公司)进行定性定量分析, WPS Office 进行数据分析, OriginPro 9.0 进行图谱处理。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择 考察了分析物在 ACQUITY UPLC[®] HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)上的出峰时间、分离度、峰形和响应值等性能。结果显示: 3 种除草剂均能在该色谱柱上实现完全分离, 且出峰时间早, 响应高, 峰形尖锐(见图 1)。因此, HSS T3 色谱柱即可满足分析的需要。

2.1.2 流动相的优化 使用乙腈配制 50 ng/mL 的标准溶液, 设置 3 个平行, 以乙腈为有机相, 分析比较乙腈-水、乙腈-0.1% 甲酸水溶液和乙腈-2 mmol/L NH_4Ac (0.1% 甲酸)3 组流动相下分析物的峰形与峰面积。结果表明: 相比于乙腈-水, 使用乙腈-0.1% 甲酸水溶液为流动相时, 分析物的峰形尖锐且峰面积更大; 而乙腈-0.1% 甲酸水溶液与乙腈-2 mmol/L NH_4Ac (0.1% 甲酸)作为流动相时, 二者在分析物峰形及峰面积上差别不明显, 为简化实验操作、降低成本, 本方法选择乙腈-0.1% 甲酸水溶液作为流动相。

以乙腈-0.1% 甲酸水溶液为流动相, 流速 0.3 mL/min, 比较了梯度洗脱和等度洗脱程序。等度洗脱的流动相比比例为乙腈: 0.1% 甲酸水溶液(50:50), 该条件下分析物整体出峰较晚且响应较低, 三唑啉草胺的峰形较差; 而采用“1.5.1”所示的梯度洗脱条件时, 分析物的峰形尖锐对称且响应较高, 故选择梯度洗脱。

2.2 质谱条件的优化

噻氟磺草胺、烯草胺和三唑啉草胺均为含氮碱性化合物, 易与氢离子结合形成正电荷离子, 故采

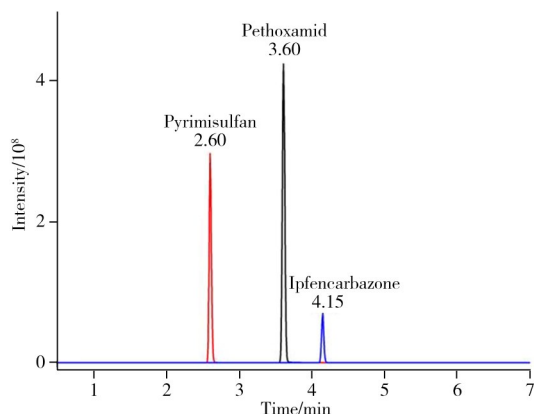


图 1 3 种除草剂在 ACQUITY UPLC[®] HSS T3 色谱柱上的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of three herbicides on an ACQUITY UPLC[®] HSS T3 column

用ESI正离子模式进行分析。分别将200 ng/mL的嘧氟磺草胺、烯草胺和三唑草胺标准溶液由质谱直接进样,然后手动优化仪器参数,使各目标物在MS1 Scan模式下均有较强的M+1离子峰。其中,三唑草胺的质子化离子峰 m/z 427.29与其氯元素同位素的质子化离子峰 m/z 429.35在MS1 Scan模式下均有较强响应,故选择 m/z 427.29和 m/z 429.35作为母离子,在子离子扫描模式下,选择丰度较高的 m/z 427.29/198.18和 m/z 429.35/198.18作为子离子。最后利用仪器自动优化功能对化合物进行优化,确定最优的锥孔电压及碰撞能。最佳质谱参数如“1.5.2”所示,各离子对参数见表1,监测离子对MRM色谱图见图2。

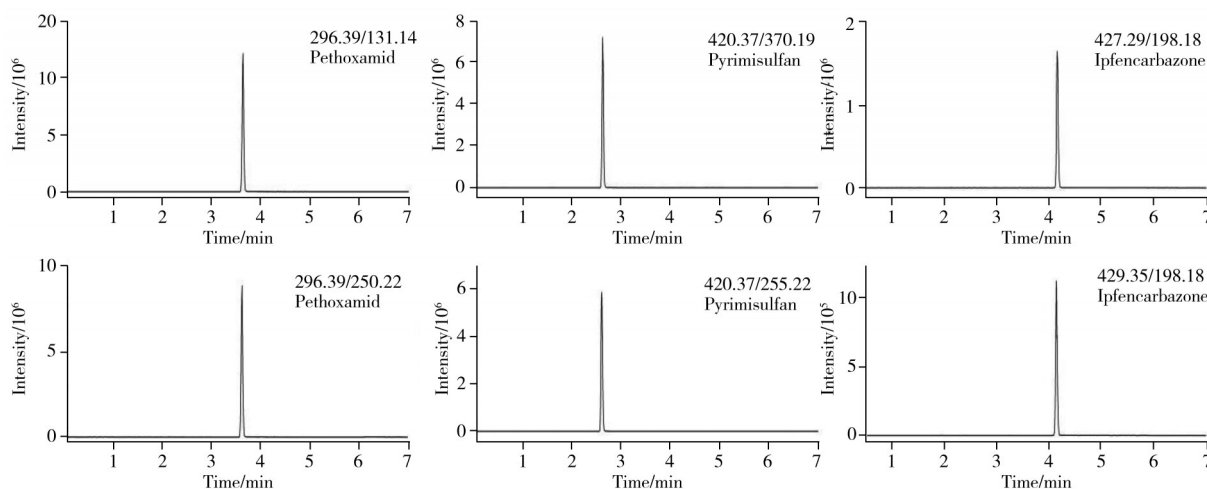


图2 3种除草剂混合标准溶液(5.0 ng/mL)的MRM图

Fig. 2 MRM chromatograms of mixture standard of three herbicides(5.0 ng/mL)

2.3 提取溶剂的选择

粮谷中除草剂残留检测常用的提取溶剂有丙酮、乙酸乙酯、(酸化)乙腈、甲醇等,由于本方法研究对象为粮谷,大部分粮谷的含水量低,为改善提取和净化效果,前处理过程中需加入适量水浸润,以利于极性目标物的提取。丙酮虽然可从粮谷中提取出上述3种极性分析物,但其水溶性过强,很难与基质中的水分离,因此不适用;乙酸乙酯与水可部分互溶,虽分离简单,但其无法从含水基质中完全提取极性目标物且提取液中引入杂质较多,影响后续净化效果,因而也不适用。

比较了乙腈、1%乙酸-乙腈溶液和甲醇作为提取溶剂的效果。结果显示,甲醇提取液较为浑浊,蛋白沉淀效果欠佳;乙腈和1%乙酸-乙腈溶液的分离效果较好,能通过盐析作用与水完全分离,提取液清澈,蛋白质沉淀效果较好,有利于后续的净化处理。3种分析物均属于碱性极性化合物,选用酸性极性溶剂更有利于分析物的提取与离子化;同时参考现行标准GB 23200.121-2021^[28]和GB 23200.113-2018^[29]的提取方法,本实验选择1%的乙酸-乙腈作为提取溶剂。

2.4 净化方式的选择

粮谷种类繁多,富含丰富的蛋白质、脂肪、淀粉、糖类等成分,样品基体较为复杂,需采用净化剂对样品进行净化,以避免粮谷中的复杂成分对除草剂分析产生影响。参考美国AOAC 2007.01^[27]和GB 23200.121-2021^[28]标准方法,对净化材料 C_{18} 、PSA和GCB用量进行优化。其中 C_{18} 主要吸附非极性共萃取物,如脂肪等亲脂性化合物;PSA主要用于吸附各种脂肪酸、糖类和部分色素等;GCB能够有效吸附90%以上的色素、固醇类和类甾体,但其吸附性强,一些被测物质不易洗脱^[30]。实验通过控制变量法,考察了每毫升提取液中不同 C_{18} 用量(0、20、30、40、50、60、70 mg)、不同PSA用量(0、20、30、40、50、60、70 mg)和不同GCB用量(0、1、2、3、4、5、6 mg)对目标化合物回收率的影响,结果见图3。当净化剂中 C_{18} 用量为50 mg,PSA用量为50 mg,GCB用量0 mg时,回收率效果最好,因此确定净化剂组成及用量为每毫升提取液中加入 C_{18} (50 mg)和PSA(50 mg)。

2.5 方法学评价

2.5.1 基质效应 粮谷中的蛋白质、糖类、脂肪等内源性干扰物质及前处理过程中引入的盐类物质会增强或抑制目标分析物的离子化,影响分析结果的准确性,因此需考察方法的基质效应(M_E)。本研

究采用阴性粮谷样品(大米、高粱、玉米、大豆、小麦)的提取液作为基质液,分别配制3种分析物的系列浓度基质标准溶液,采用对比基质标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率比值的方法评价基质效应,评价公式如下: $M_E(\%) = (\frac{S_m}{S_x} - 1) \times 100\%$ 。

其中 M_E 为基质效应, S_m 为基质标准曲线斜率; S_x 为溶剂标准曲线斜率。

当 $M_E < 0$ 时存在基质抑制效应, $M_E > 0$ 时存在基质增强效应; 当 $|M_E| \leq 20\%$ 时, 存在较弱的基质效应; 当 $20\% < |M_E| \leq 50\%$ 时, 存在中等基质效应; 当 $|M_E| > 50\%$, 存在强基质效应^[31]。结果表明, 3 种新型除草剂的 M_E 为 $-45.3\% \sim 66.9\%$, 基质效应明显。因此, 为了校正基质效应对分析结果的影响, 使用空白基质匹配标准曲线进行定量分析。

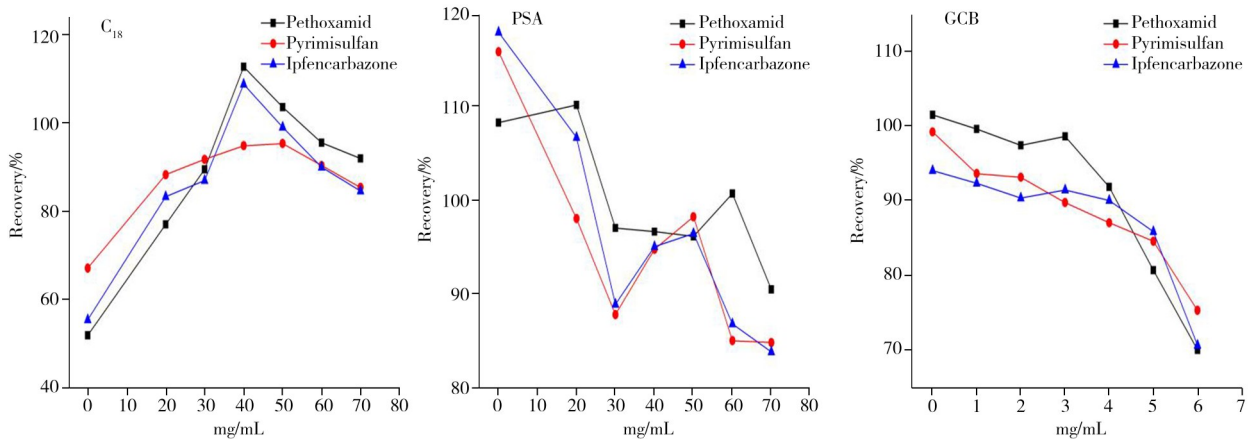


图3 C_{18} 、PSA 和 GCB 用量对回收率的影响

Fig. 3 Effects of the addition amount of C_{18} , PSA, and GCB on the recoveries

2.5.2 线性范围及灵敏度 取适量烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑啉草胺混合标准溶液,分别用大米、高粱、玉米、大豆、小麦空白样品基质液配制成0.5、1.0、2.0、5.0、20.0、50.0、100 ng/mL的系列基质匹配标准溶液,以分析物的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,进行线性回归分析。结果表明,3种分析物在0.5~100 ng/mL质量浓度范围内线性良好,相关系数(r)均大于0.996 0。采用标准溶液加入法,在空白样品中添加定量标准物质进行测定,以定量离子信噪比 $S/N=3$ 对应的浓度为方法检出限(LOD), $S/N=10$ 对应的浓度为方法定量下限(LOQ),得到3种除草剂在粮谷中的LOD均为0.005 mg/kg;粮谷中烯草胺、嘧氟磺草胺的LOQ为0.01 mg/kg,三唑啉草胺的LOQ为0.02 mg/kg(见表2)。

表2 3种化合物的线性方程、线性范围和相关系数

Table 2 Linear equations, linear range and correlation coefficients of 3 compounds

Sample	Compound	Linear equation	Linear range / (ng·mL ⁻¹)	Correlation coefficient (r)
Rice	Pethoxamid	$y=84\ 261.3x+15\ 008$	0.5~100	0.996 8
	Pyrimisulfan	$y=50\ 647.9x+1\ 498.18$	0.5~100	0.999 4
	Ipfen carbazone	$y=14\ 384.9x+265.942$	0.5~100	0.998 6
Sorghum	Pethoxamid	$y=58\ 003.4x-563.88$	0.5~100	0.998 5
	Pyrimisulfan	$y=75\ 533.1x-10\ 878.5$	0.5~100	0.997 9
	Ipfen carbazone	$y=7\ 984.9x+98.862$	0.5~100	0.996 8
Corn	Pethoxamid	$y=72\ 623.1x+44\ 811$	0.5~100	0.998 6
	Pyrimisulfan	$y=55\ 498.5x+3\ 326.77$	0.5~100	0.999 3
	Ipfen carbazone	$y=15\ 539.4x+353.029$	0.5~100	0.998 4
Soybean	Pethoxamid	$y=46\ 510.9x+3\ 913.19$	0.5~100	0.999 7
	Pyrimisulfan	$y=33\ 546.9x+1\ 874.65$	0.5~100	0.999 8
	Ipfen carbazone	$y=7\ 233.38x+515.145$	0.5~100	0.999 5
Wheat	Pethoxamid	$y=46\ 833.4x+3\ 776.82$	0.5~100	0.999 0
	Pyrimisulfan	$y=33\ 171.1x+279.344$	0.5~100	0.999 6
	Ipfen carbazone	$y=7\ 223.83x-237.235$	0.5~100	0.998 6

2.5.3 准确度与精密度 在大米、高粱、玉米、大豆、小麦5种阴性基质中分别按照1 LOQ、2 LOQ和10 LOQ 3个添加水平,平行测定6次进行回收率实验。目标分析物的回收率为81.3%~107%,相对标准偏差(RSD)为0.64%~6.0%,均满足国家标准 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检

测》^[32]对实验室定量分析方法回收率范围和精密度的要求,表明该方法具有良好的准确度和精密度。

2.6 实际样品检测

采用所建方法对进口和市售的50批粮谷样品(大豆、玉米、高粱、大米、小麦5个品种)进行3种新型除草剂的筛查测定。结果显示,在其中2份大豆样品中检出烯草胺,含量分别为0.057、0.15 mg/kg,图4为阳性样品的提取离子流图。

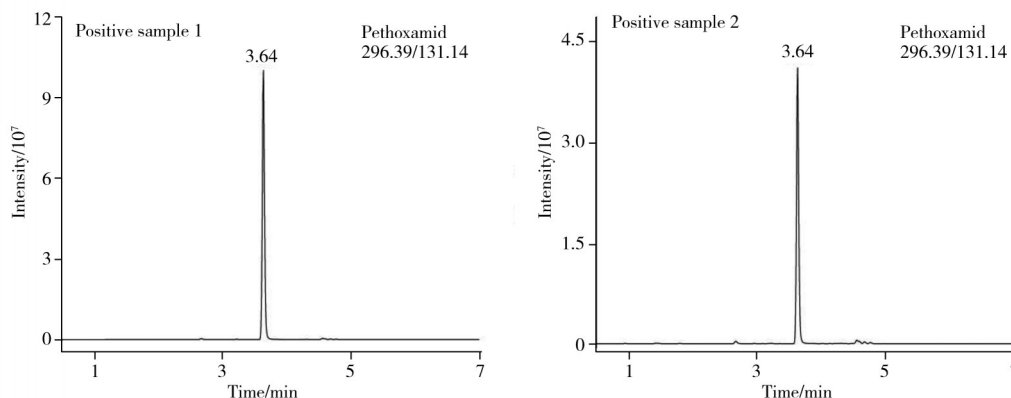


图4 阳性样品的提取离子流图

Fig. 4 EIC chromatograms of positive samples

3 结论

本研究建立了一种QuEChERS前处理技术结合UPLC-MS/MS测定粮谷中烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑草胺3种新型除草剂残留的分析方法。经方法学验证,该方法的准确度和精密度满足药物残留分析要求,实用性强,适用于粮谷中烯草胺、嘧氟磺草胺和三唑草胺残留的测定,并可进一步推广,为保障食品质量安全提供技术参考。

参考文献:

- [1] Bian K Y, Wang F L, Shen T H, Zhu Z F, Wei Y H, Gu H, Cui J H, Che J Y, Zhang Y, Zhang H B, Chen H, Zhu J P. *J. Agric.* (卞康亚, 王凤良, 沈田辉, 朱展飞, 韦运河, 谷欢, 崔家华, 车晋英, 张玉, 张海波, 陈华, 朱加萍. 农学学报), **2021**, 11(3): 1-6.
- [2] Ye X. *World Pestic.* (叶萱. 世界农药), **2017**, 39(3): 1-6.
- [3] Sun H Q, Qiu J, Zhang J G, Kong F Y. *Agrochemicals* (孙惠青, 邱军, 张继光, 孔凡玉. 农药), **2017**, 56(1): 52-55.
- [4] Ni Y X, Yang H, Zhang H T, He Q, Huang S Q, Qin M L, Chai S S, Gao H H, Ma Y N. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1537: 27-34.
- [5] Qiu X X, Zhong Q S, Zhan S, Huang T H, Duan Y S. *Environ. Chem.* (邱雄雄, 钟启升, 詹松, 黄涛宏, 端裕树. 环境化学), **2015**, 34(7): 1386-1388.
- [6] Zhang Z J, Chen L, Li F. *Pesticides* (张宗俭, 陈亮, 李峰. 农药), **2002**, 43(8): 43-44.
- [7] Zhang Y B. *World Pestic.* (张亦冰. 世界农药), **2012**, 34(5): 57.
- [8] Ye X. *World Pestic.* (叶萱. 世界农药), **2016**, 38(6): 54-58.
- [9] Qi X, Ye F. *Pestic. Sci. Admin.* (齐勋, 叶非. 农药科学与管理), **2009**, 30(10): 42-46.
- [10] Xu W L, Li J L, Ma M Y, Wang L, Chen S R, Wang Z B, Zhang H Q. *Chin. J. Anal. Chem.* (徐尉力, 李吉龙, 马铭扬, 王林, 陈姝蓉, 王志兵, 张寒琦. 分析化学), **2020**, 48(8): 1075-1083.
- [11] Guo W W, Sun Z H, Lu G Y, Zhang S H. *China Meas. Test* (郭伟伟, 孙志洪, 卢冠宇, 张淑华. 中国测试), **2022**, 48(11): 78-81, 119.
- [12] Zhu Q, Long B H, Chen X H, Yan X, Zhu H N, Feng J, Xu W L, Wang Z B. *J. Instrum. Anal.* (朱清, 龙冰华, 陈星航, 闫徐, 朱红年, 冯吉, 徐尉力, 王志兵. 分析测试学报), **2021**, 40(10): 1467-1473.
- [13] Xie L Q, Lan F, Lin L, Jin B H, Wu W D, Han R Y. *Food Sci.* (谢丽琪, 蓝芳, 林黎, 靳保辉, 吴卫东, 韩瑞阳. 食品科学), **2008**, 29(2): 310-313.
- [14] Bai S S, Li Z, Zang X H, Wang C, Wang Z. *Chin. J. Anal. Chem.* (白沙沙, 李芝, 臧晓欢, 王春, 王志. 分析化学), **2013**, 41(8): 1177-1182.
- [15] Li X, Wang Y L, Chen K Y, Liang X Q, Xu D W, Lü D Y, Li H X, Li F F, Tian Q Y, Liu Y M. *Mod. Food Sci. Technol.* (李霞, 王艳丽, 陈克云, 梁秀清, 徐大玮, 吕邓义, 李海霞, 李芳芳, 田其燕, 刘艳明. 现代食品科技), **2025**, 41(1): 300-309.

- [16] Shen W J, Xu J Z, Zhao Z Y, Ding T, Jiang Y, Chu X G, Shen C Y. *Chin. J. Anal. Chem.* (沈伟健, 徐锦忠, 赵增运, 丁涛, 蒋原, 储晓刚, 沈崇钰. 分析化学), **2008**, 36(5): 663–667.
- [17] Tu H Y, Jiang H, Li W. *Food Sci.* (屠海云, 姜荷, 李玮. 食品科学), **2010**, 31(16): 217–219.
- [18] Mei W Q, Li Q W, Fang H X, Geng H C, Chen X L. *Chin. J. Chromatogr.* (梅文泉, 黎其万, 方海仙, 耿慧春, 陈兴连. 色谱), **2017**, 35(12): 1317–1321.
- [19] Cao G H, Wang X N. *J. Instrum. Anal.* (曹桂红, 王兴宁. 分析测试学报), **2017**, 36(7): 911–915.
- [20] Chen Q Y, Ge B K, Han H F, Wang Y F. *J. Instrum. Anal.* (陈其勇, 葛宝坤, 韩红芳, 王云凤. 分析测试学报), **2011**, 30(5): 573–576.
- [21] Meng X L, Wang H, Song S, Xia M, Fan G Y, Wei Y J. *China Feed* (孟祥龙, 王卉, 宋苏, 夏梦, 范广宇, 魏云计. 中国饲料), **2024**, 21: 101–109.
- [22] Ji L X, Liu P, Xia H, Gao L, Cheng M R. *Cereal Food Ind.* (姬玲霞, 刘萍, 夏辉, 高璐, 程梦蓉. 粮食与食品工业), **2023**, 30(2): 65–68.
- [23] Li Y, Han M, Qiu S T, Lei S R, Guo L A, Hou X. *J. Instrum. Anal.* (李莹, 韩梅, 邱世婷, 雷绍荣, 郭灵安, 侯雪. 分析测试学报), **2020**, 39(3): 343–350.
- [24] Chen J, Wang B, Wang X C, Wang J, Wang Y X, Shen Y, Qu D Y. *J. Instrum. Anal.* (陈静, 王波, 王新潮, 王娟, 王玉新, 谌越, 瞿德业. 分析测试学报), **2023**, 42(1): 82–88.
- [25] Liu W, Liu X, Yang X F, Yin Q, Zhang Y R, Zhang F L, Liu X. *China Meas. Test* (刘炜, 刘行, 杨晓凤, 尹全, 张义蓉, 张富丽, 刘茜. 中国测试), **2022**, 48(3): 78–83.
- [26] Guo A J, Hua Z X, Xin J, Zhang H, Zhang S Y, Cao L L, Wang K. *Sci. Technol. Food Ind.* (郭爱静, 花中霞, 辛佳, 张弘, 张世勇, 曹丽玲, 王可. 食品工业科技), **2021**, 42(2): 204–209.
- [27] Lehotay S J, O'Neil C M, Tully J, García A V, Contreras M, Mol H, Heinke V, Anspach T, Lach G, Fussell R, Mastovska K, Poulsen M E, Brown A, Hammack W, Cook J M, Alder L, Lindtner K, Vila M G, Hopper M, Kok A, Hiemstra M, Schenck F, Williams A, Parker A. *J. AOAC Int.*, **2007**, 90(2): 485–520.
- [28] GB 23200.121–2021. National Food Safety Standard—Determination of 331 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin—Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Method. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱–质谱联用法. 中华人民共和国国家标准).
- [29] 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. National Standards of the People's Republic of China (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. 中华人民共和国国家标准).
- [30] Schenck F, Jhobbs B. *Environ. Contam. Toxicol.*, **2004**, 73: 24–30.
- [31] Meng M H, He Z Y, Xu Y P, Wang L, Peng Y, Liu X W. *J. Agro-Environ. Sci.* (孟明辉, 贺泽英, 徐亚平, 王璐, 彭伟, 刘潇威. 农业环境科学学报), **2017**, 36(8): 1672–1679.
- [32] GB/T 27404–2008. Criterion on Quality Control of Laboratories—Chemical Testing of Food (实验室质量控制规范 食品理化检测).

(责任编辑: 丁 岩)