

doi: 10.12452/j.fxcxb.26033102

气相色谱-串联质谱法筛查鱼肉中252种药物残留

陈敏, 李曦, 赵珊, 秦琳, 刘炜, 李莹, 刘菲,
李施贤, 仲伶俐*

(四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 四川 成都 610066)

摘要: 采用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)结合分散固相萃取法(DSPE)快速筛查鱼肉中252种药物残留, 包括242种农药、9种麻醉剂和地西洋。鱼肉样品用乙腈提取, 经无水硫酸钠盐析分层, 通过十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)和N-丙基乙二胺(PSA)净化, 采用多反应监测(MRM)模式检测, 基质匹配标准曲线法定量。结果表明: 252种药物在各自浓度范围内线性关系良好, 相关系数 $r^2 \geq 0.99$; α -硫丹和马拉氧磷的定量下限(LOQ)为0.1 mg/kg, 其余250种药物的LOQ为0.002 5~0.05 mg/kg。252种药物的平均加标回收率为52.8%~113%, 相对标准偏差(RSD)为1.3%~20%。该方法用于122个鱼类样品的筛查, 结果检出36种农药、3种麻醉剂和地西洋。该方法操作简单高效, 灵敏度、准确度、精密度较高, 可用于同时筛查鱼类产品中的多农药残留和兽药残留。

关键词: 气相色谱-串联质谱; 分散固相萃取; 鱼; 药物残留; 麻醉剂; 地西洋

中图分类号: O657.63; TS207.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-10

Determination of 252 Drug Residues in Fish Meat via Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

CHEN Min, LI Xi, ZHAO Shan, QIN Lin, LIU Wei, LI Ying, LIU Fei, LI Shi-xian,
ZHONG Ling-li*

(Institute of Quality and Testing Technology for Agro-products of Sichuan Academy of Agricultural Sciences,
Chengdu 610066, China)

Abstract: A method to efficiently screen 252 drug residues in fish using gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with dispersive solid-phase extraction was established. The 252 drugs included 242 pesticides, 9 anesthetics, and diazepam. Fish samples were extracted with acetonitrile, salted out using anhydrous sodium sulfate, and purified with octadecylsilane bonded silica gel and primary secondary amines. Detection was performed in multiple-reaction monitoring mode and quantification was achieved using the matrix-matched standard calibration method. Good linear relationships were exhibited by the 252 drugs over their respective concentration ranges, with correlation coefficients of 0.99 or greater achieved. The limits of quantitation (LOQs) of α -endosulfan and malaoxon were 0.1 mg/kg, whereas the LOQs of the other 250 drugs were 0.002 5–0.05 mg/kg. The average recoveries for the 252 drugs at three spiked levels were 52.8%–113%, and the relative standard deviations were between 1.3% and 20%. When applied to the screening of 122 fish samples, the method detected 40 drug residues, including 36 pesticides, 3 anesthetics, and diazepam. This simple, efficient, and highly sensitive method is suitable for the simultaneous screening of multi-class pesticide and veterinary drug residues in fish.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry; dispersive solid-phase extraction; fish; drug residue; anesthetic; diazepam

水产品是优质的蛋白质来源, 具有较高的营养价值, 一直是国内外餐桌上备受喜爱的食品。中国水产品的总产量已连续33年居世界第一, 并每年呈稳步增长趋势。2024年, 我国水产品总产量7 357.59万吨, 同比增长3.39%^[1-2]。中国不仅是水产品生产大国, 也是水产品消费大国, 随着人们对

收稿日期: 2026-03-31; 修回日期: 2026-07-07

基金项目: 四川省财政自主创新专项(2022ZZCX041)

* 通讯作者: 仲伶俐, 硕士, 副研究员, 研究方向: 食品质量安全, E-mail: 1945004861@qq.com

食品质量与安全的要求越来越高,水产品的鲜活度及安全性也成为关注的重点^[1-2]。

水产品从育苗、养殖、运输、储藏到售卖,最终走上餐桌的全流程中,都可能存在药物使用情况。在养殖过程中,养殖水的杀菌除藻杀虫、鱼饲料的药物残留,以及径流、淋溶等造成的养殖水体污染,均可能产生农药残留^[1];世界上大多数国家的水产品都存在产地和品种分布不均的问题,因此多数水产品都需要经过长途运输;为了保持水产品的鲜活度、减少运输过程中的经济损失,运输过程中可能会使用麻醉剂或镇静剂^[3-4]。

近年已有较多针对水产品中兽药和农药残留检测方法的研究,这类检测大多选用气相色谱-质谱联用、高效液相色谱、高效液相色谱-串联质谱这类仪器,前处理净化方法多采用固相萃取法、分散固相萃取法,仅有少部分研究采用液液萃取法^[3-17]。目前我国关于水产品中农药残留的检测标准较少,水产品中的农药最大残留限量标准(MRL)仅12项,涉及5种农药(六六六、滴滴涕、溴氰菊酯、敌百虫、氯氰菊酯),MRL标准远少于日本(264项)和美国(56项)^[1,18]。我国目前既没有可同时测定水产品中农药和兽药残留的标准,也极少有相关研究同时开展农残、兽残的检测方法分析。随着我国水产品产量以及居民水产品日均消费量逐步增加,水产品质量安全已经成为保障民众健康饮食的重要环节。本文采用分散固相萃取法结合气相色谱-串联质谱仪,建立了同时筛查水产品中242种农药和10种兽药残留的检测方法,可为水产品质量安全监管提供数据支撑与技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TSQ 8000 气相色谱-串联质谱仪(GC-MS/MS, 美国赛默飞公司); T-18 数显高速匀浆机(德国 IKA 公司); R-210 旋转蒸发仪(BUCHI 公司); HCB602H 电子天平(0.01 g, 艾德姆衡器武汉有限公司); 朗赋 HT2500 多管旋涡混合仪(上海朗赋实业有限公司); neofuge 18r 高速冷冻离心机(上海力申科学仪器有限公司)。

苯草醚等 100 种混合标准溶液(100 mg/L)、啶酰菌胺等 113 种混合标准溶液(100 mg/L)、吡唑醚菌酯等 29 种标准溶液(1 000 mg/L), 购于北京曼哈格生物科技公司; 丁香酚、甲基丁香酚、异丁香酚、顺式-甲基异丁香酚、乙酸丁香酚酯、乙酰基异丁香酚(100 mg/L, 天津阿尔塔公司); 三卡因、苯唑卡因、利多卡因(1 000 mg/L, 天津阿尔塔公司); 地西洋(100 mg/L, 美国 Stanford); 无水硫酸钠(分析纯, 四川西陇); 十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18})、N-丙基乙二胺(PSA): 40~63 μm , 购于上海安谱; 乙腈(色谱纯, 上海安谱); 水产品样品为本单位的委托检测样品。

1.2 标准溶液配制

标准储备液: 将 29 种 1 000 mg/L 标准溶液配制成 100 mg/L 标准溶液, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光密封保存, 有效期 6 个月。

混合标准中间液: 吸取 100 mg/L 的 39 种单一标准溶液各 500 μL , 用乙腈定容至 10 mL, 配制成 39 种质量浓度均为 5 mg/L 的第一组混合标准溶液; 分别吸取 100 mg/L 的 100 种混合标准溶液和 113 种混合标准溶液 500 μL , 用乙腈定容至 10 mL, 配制成 213 种化合物质量浓度均为 5 mg/L 的第二组混合标准溶液, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光密封保存, 有效期 3 个月)

基质标准工作液: 吸取一定量混合标准中间液, N_2 吹干, 加入 1 mL 空白基质液, 配制成 0.002 5、0.005、0.010、0.020、0.050、0.10、0.20、0.50 mg/L 系列浓度基质标准溶液, 进行 GC-MS/MS 检测, 现配现用。以待测化合物的定量离子峰面积(y)为纵坐标, 以质量浓度(x)为横坐标, 制作标准曲线。

1.3 样品检测

1.3.1 样品制备 取鲜鱼样本, 将鱼体表面杂质洗净, 鱼去鳞、去皮, 取肌肉部分; 试样经均质混匀, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻保存, 备用。

1.3.2 样品前处理 称取 2.00 g 鱼肉样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 5 g 无水 Na_2SO_4 混匀后, 加入陶瓷均质子和 10 mL 乙腈涡旋提取 15 min, 超声 30 min 后以 6 000 r/min 离心 5 min。吸取全部上清液, 加入 10 mL 乙腈于残渣中重复提取 1 次, 合并两次上清液于装有 100 mg C_{18} 、100 mg PSA 的净化管中,

涡旋振荡 1 min, 以 6 000 r/min 离心 5 min 后。取全部上清液, 加入 50 μ L 二甲亚砜, 40 $^{\circ}$ C 氮吹至近干, 用乙腈定容至 1 mL, 过 0.22 μ m 有机滤膜后上机检测。

1.4 仪器条件

气相色谱条件: DB-5 MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 载气: He(纯度 99.999%); 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 60~300 $^{\circ}$ C; 程序升温: 初始温度 60 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C 保持 5 min; 进样量: 1 μ L; 进样模式: 不分流进样。质谱条件: 电子轰击离子源(EI): 电子能量: 70 eV; 传输线温度: 300 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 300 $^{\circ}$ C; 碰撞气: Ar; 扫描方式: 多反应监测(MRM)模式。其他质谱参数见表 1。

1.5 基质效应

基质效应(Me)是指基质对分析物分析过程的干扰和影响, 按下式计算: $Me = (B/A - 1) \times 100\%$ 。其中: B 为空白基质配制的标准溶液响应值; A 为乙腈配制的标准溶液响应值, A 与 B 中所有标准物质的质量浓度均相同。若 $Me = -20\% \sim 20\%$, 为弱基质效应; 若 $Me = -50\% \sim -20\%$ 或 $20\% \sim 50\%$, 为中等基质效应; 若 $Me > 50\%$ 或 $Me < -50\%$ 时, 为强基质效应^[19]。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

本实验涉及 252 种药物, 有部分极性较强的化合物如甲胺磷、乙酰甲胺磷、丁香酚类化合物等, 在 HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) 色谱柱上的峰形较差, 拖尾严重, 而这类极性化合物在 DB-5MS 的峰形和响应更好, 故本实验选择 DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) 色谱柱进行分离。

2.2 质谱条件优化

本实验经过净化后的基质, 按“1.4”仪器条件全扫描后, 发现仍有较少杂质不能除尽, 且杂质峰对某些目标化合物有一定干扰, 故选择干扰最小且响应较好的离子对作为定量离子对, 干扰较小的一对作为定性离子对。252 种化合物优化后的质谱参数见表 1, 总离子流色谱图见图 1。

表 1 252 种化合物的 GC-MS/MS 信息
Table 1 GC-MS/MS information of 252 compounds

No.	Compound	English name	Retention time/min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV	Qualitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
1	甲胺磷	Methamidophos	4.56	141.0>95.0	10	141.0>79.0	15
2	敌敌畏	Dichlorvos	4.58	109.0>79.0	10	185.0>93.0	15
3	敌草腈	Dichlorobenzonitrile	5.11	171.0>100.0	25	171.0>136.0	15
4	2, 4, 6-三氯苯酚	2, 4, 6-Trichlorophenol	5.17	196.0>97.1	24	198.0>97.1	24
5	丁香酚	Eugenol	5.13	164.0>149.0	8	164.0>131.0	12
6	联苯	Biphenyl	5.31	154.0>115.0	24	154.0>128.0	22
7	速灭磷	Mevinphos	5.42	127.0>109.0	10	127.0>95.0	15
8	甲基丁香酚	Methyleugenol	5.32	178.0>107.1	17	178.0>147.0	10
9	土菌灵	Etridiazole	5.59	211.1>183.0	10	183.0>140.0	15
10	乙酰甲胺磷	Acephate	5.49	136.0>42.0	10	136.0>94.0	10
11	虫螨畏	Methacrifos	5.74	207.9>180.1	5	207.9>93.0	10
12	异丁香酚	Isoeugenol	5.57	164.0>149.0	8	164.0>131.0	12
13	氯苯甲醚	Chloroneb	5.81	206.0>141.0	20	191.0>113.0	15
14	异丙威	Isoprocarb	5.93	121.0>77.0	20	136.0>121.0	10
15	三卡因	MS-222	5.88	165.0>93.0	12	165.0>92.0	8
16	顺式甲基异丁香酚	Methyl isoeugenol	5.74	178.0>107.0	16	178.0>147.0	8
17	邻苯基苯酚	2-Phenylphenol	5.90	141.1>115.1	18	170.1>141.1	24
18	乙酸丁香酚酯	Eugenyl acetate	5.83	164.0>149.0	8	164.0>132.0	6
19	禾草敌	Molinate	5.99	126.0>55.0	10	126.0>83.0	5
20	虫线磷	Thionazin	6.22	143.0>79.0	10	175.0>79.0	10
21	仲丁威	Fenobucarb	6.22	121.0>77.0	20	121.0>103.0	15
22	残杀威	Propoxur	6.23	110.0>63.0	25	110.0>64.0	25
23	四氯硝基苯	Tecnazene	6.21	260.9>203.0	10	214.9>179.0	10
24	氧乐果	Omethoate	6.19	156.0>110.0	10	156.0>79.0	15
25	内吸磷	Systox	6.24/6.78	88.0>60.0	5	89.0>60.0	5

(续表 1)

No.	Compound	English name	Retention time/min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV	Qualitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
26	二苯胺	Diphenylamine	6.35	169.0>168.2	15	168.0>167.2	8
27	草灭特	Cycloate	6.38	154.1>83.1	5	154.1>72.1	5
28	氟草胺	Benfluralin	6.45	292.0>264.0	5	292.0>206.0	10
29	乙丁烯氟灵	Ethalfluralin	6.36	275.9>202.1	15	315.9>275.9	10
30	苯佐卡因	Benzocaine	6.13	120.0>92.0	11	120.0>65.0	23
31	甲基内吸磷	Demeton methyl	6.31	141.9>79.0	14	141.9>112.0	6
32	灭线磷	Ethoprophos	6.36	158.0>97.0	20	200.0>158.0	5
33	乙酰基异丁香酚	Acetyl isoeugenol	6.22	164.0>149.0	8	206.0>164.0	5
34	百治磷	Dicratos	6.47	127.0>109.0	15	127.0>95.0	15
35	脱乙基阿特拉津	Atrazine-desethyl	6.47	187.0>172.0	5	172.0>94.0	15
36	治螟磷	Sulfotep	6.50	322.0>146.0	25	322.0>202.0	10
37	氟乐灵	Trifluralin	6.42	306.0>264.0	10	264.0>160.0	18
38	久效磷	Monocrotophos	6.54	127.0>109.0	12	127.0>95.0	15
39	甲拌磷	Phorate	6.63	260.0>75.0	10	231.0>129.0	24
40	阿特拉通	Atratone	6.79	169.0>154.1	5	211.0>169.1	5
41	六氯苯	Hexachlorobenzene	6.76	283.8>248.8	15	283.3>213.9	30
42	α -六六六	alpha-BHC	6.72	181.0>145.0	15	221.0>183.0	10
43	氯硝胺	Dicloran	6.84	206.1>176.0	10	160.1>124.1	10
44	莠去津	Atrazine	6.90	215.1>200.1	10	200.1>122.1	10
45	扑灭津	Propazine	6.93	214.2>172.2	10	229.1>58.1	10
46	乐果	Dimethoate	6.82	125.0>79.0	10	125.0>47.0	10
47	克百威	Carbofuran	6.84	164.0>149.1	10	221.0>164.1	10
48	西玛津	Simazine	6.86	201.0>173.0	5	201.0>186.0	5
49	环丙氟灵	Profluralin	6.93	317.9>199.0	15	317.9>54.8	10
50	绿谷隆	Monolinuron	6.92	126.0>99.0	15	214.0>61.0	10
51	氯苯胺灵	Chlorpropham	6.45	127.1>65.0	22	213.1>171.1	6
52	异恶草酮	Clomazone	6.95	125.0>89.0	15	204.1>107.1	20
53	胺丙畏	Propetamphos	6.98	138.0>110.0	10	138.0>64.0	15
54	β -六六六	beta-BHC	6.98	181.0>145.0	15	221.0>183.0	10
55	五氯硝基苯	Pentachloronitrobenzene	6.99	295.0>237.0	15	237.0>143.0	25
56	特丁津	Terbuthylazine	7.03	172.9>172.0	5	228.9>173.1	5
57	特丁硫磷	Terbufos	7.03	231.0>129.0	20	231.0>174.9	14
58	二嗪磷	Diazinon	7.06	304.0>179.0	10	179.0>137.0	20
59	γ -六六六	gamma-BHC	7.05	181.0>145.0	15	221.0>183.0	10
60	炔苯酰草胺	Pronamide	7.07	173.0>145.0	15	175.0>147.0	15
61	磷胺	Phosphamidon	7.09/7.51	264.0>127.0	10	264.0>193.0	7
62	地虫硫磷	Fonofos	7.11	137.0>109.0	5	246.0>137.0	5
63	噻霉胺	Pyrimethanil	7.17	198.0>118.0	30	198.0>183.0	15
64	氯唑磷	Isazofos	7.21	161.0>119.0	15	257.0>162.0	10
65	乙噻硫磷	Etrimfos	7.24	181.0>153.0	5	168.0>153.1	5
66	甲基对氧磷	Paraoxon-methyl	7.23	230.0>136.0	8	230.0>106.0	22
67	野麦畏	Triallate	7.30	268.0>184.0	20	142.9>83.0	15
68	丁基嘧啶磷	Tebupirimfos	7.32	260.8>137.2	15	233.9>110.1	15
69	抗蚜威	Pirimicarb	7.34	238.0>166.0	10	166.0>96.0	10
70	δ -六六六	delta-BHC	7.36	181.0>145.0	15	221.0>183.0	10
71	异稻瘟净	Iprobenfos	7.38	203.9>91.0	5	121.9>121.0	15
72	五氯苯胺	Pentachloroaniline	7.55	262.8>192.0	20	264.9>194.0	20
73	安硫磷	Formothion	7.47	170.0>93.0	5	197.9>92.9	10
74	敌草净	Desmetryn	7.57	213.0>171.1	6	213.0>58.1	18
75	除线磷	Dichlofenthion	7.55	278.9>222.9	15	222.9>204.9	15
76	乙草胺	Acetochlor	7.61	223.0>132.0	20	223.0>147.0	5
77	精二甲吩草胺	Dimethenamid	7.58	203.0>154.0	10	203.0>127.0	10
78	氟甲腈	Fipronil Desulfinyl	7.61	388.0>333.0	15	333.0>281.0	15
79	敌稗	Propanil	7.61	161.0>99.0	30	161.0>90.0	25
80	马拉氧磷	Malaoxon	7.63	127.0>99.0	10	268.0>127.0	10
81	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	7.64	125.0>47.0	15	286.0>93.0	20
82	乙烯菌核利	Vinclozolin	7.67	285.0>212.0	15	287.0>214.0	15
83	噻草酮	Metribuzin	7.67	198.0>55.0	30	198.0>82.0	15
84	利多卡因	Lidocaine	7.70	86.1>58.1	8	86.1>56.1	13

(续表 1)

No.	Compound	English name	Retention time/min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV	Qualitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
85	甲草胺	Alachlor	7. 72	237. 0>160. 0	15	237. 0>132. 0	25
86	甲基对硫磷	Parathion-methyl	7. 73	125. 0>47. 0	10	263. 0>109. 0	15
87	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	7. 75	265. 0>250. 0	15	265. 0>93. 0	25
88	莠灭净	Ametryn	7. 81	227. 1>58. 0	14	227. 1>185. 1	6
89	甲霜灵	Metaxyl	7. 81	234. 0>146. 0	20	249. 0>190. 0	10
90	扑草净	Prometryn	7. 86	226. 0>184. 0	10	199. 0>184. 0	5
91	对氧磷	Paraoxon	7. 87	108. 9>91. 0	5	148. 9>119. 0	5
92	皮蝇磷	Ronnel	7. 86	285. 0>269. 9	15	286. 9>272. 0	15
93	七氯	Heptachlor	7. 88	272. 0>237. 0	20	274. 0>239. 0	16
94	甲基嘧啶磷	Pirimiphos-methy	7. 97	290. 0>125. 0	20	305. 0>180. 0	8
95	去草净	Terbutryn standard	8. 02	185. 0>170. 1	5	241. 1>170. 2	15
96	杀螟硫磷	Fenitrothion	8. 04	277. 0>260. 0	5	260. 0>125. 0	15
97	灭草松	Ethofumesate	8. 05	161. 0>105. 0	10	206. 9>161. 1	5
98	马拉硫磷	Malathion	8. 12	127. 0>99. 0	10	173. 0>127. 0	5
99	除草定	Bromacil	8. 15	207. 0>190. 0	15	205. 0>188. 0	15
100	异丙净	Dipropetryn	8. 20	255. 1>222. 1	10	255. 1>180. 1	20
101	甲拌磷亚砷	Phorate sulfoxide	8. 20	153. 0>97. 0	10	153. 0>125. 0	10
102	异丙甲草胺	Metolachlor	8. 23	162. 0>133. 0	15	238. 0>162. 0	15
103	毒死蜱	Chlorpyrifos	8. 25	314. 0>258. 0	15	316. 0>260. 0	15
104	禾草丹	Thiobencarb	8. 29	100. 0>72. 0	5	124. 9>89. 0	15
105	甲拌磷砷	Phorate sulfone	8. 28	153. 0>97. 0	12	199. 0>143. 0	15
106	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	8. 29	168. 0>109. 0	15	168. 0>136. 0	15
107	倍硫磷	Fenthion	8. 32	278. 0>109. 0	20	278. 0>169. 0	14
108	对硫磷	Parathion	8. 37	291. 0>109. 0	15	291. 0>137. 0	10
109	四氟醚唑	Tetraconazole	8. 38	336. 0>203. 8	30	336. 0>217. 0	20
110	氧异柳磷	Isofenphos oxon	8. 37	229. 0>200. 9	10	229. 0>121. 0	25
111	艾氏剂	Aldrin	8. 37	261. 0>191. 0	30	298. 0>263. 0	10
112	三唑酮	Triadimefon	8. 41	208. 0>181. 0	10	208. 0>111. 0	10
113	水胺硫磷	Isocarbophos	8. 43	289. 0>136. 0	15	230. 0>212. 0	10
114	仲丁灵	Butralin	8. 49	266. 0>190. 0	12	266. 0>236. 0	8
115	菌核净	Dimethachlon	8. 49	243. 0>187. 0	10	243. 0>215. 0	8
116	乙基虫螨磷	Pirimiphos-ethyl	8. 52	318. 1>182. 0	10	318. 1>166. 1	10
117	毒壤膦	Trichloronat	8. 51	296. 8>268. 9	10	298. 8>270. 9	10
118	三氯杀螨醇	Dicofol	8. 52	139. 0>111. 0	16	250. 0>139. 0	14
119	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfide	8. 62	420. 0>351. 0	15	422. 0>353. 0	15
120	溴硫磷	Bromophos	8. 60	330. 8>315. 8	15	328. 8>313. 8	15
121	噻唑膦	Fosthiazate	8. 59/8. 63	195. 0>139. 0	6	195. 0>103. 0	10
122	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	8. 65	199. 0>121. 0	10	241. 0>199. 0	10
123	氟虫腈	Fipronil	9. 08	367. 0>213. 0	30	369. 0>215. 0	30
124	二甲戊灵	Pendimethalin	8. 75	252. 0>191. 0	10	252. 0>162. 0	15
125	噻菌环胺	Cyprodinil	8. 79	225. 2>224. 3	10	224. 2>208. 2	20
126	毒虫畏	Chlorfenvinphos	8. 72/8. 91	267. 0>159. 0	18	323. 0>267. 0	16
127	异柳磷	Isofenphos	8. 87	212. 9>121. 1	10	212. 9>185. 1	5
128	特丁硫磷砷	Terbufos sulfone	8. 86	153. 0>97. 0	21	199. 0>97. 0	21
129	戊菌唑	Penconazole	8. 87	248. 0>157. 0	25	248. 0>192. 0	15
130	溴苯烯磷	Bromfenvinfos	9. 65	266. 9>159. 1	15	268. 9>161. 1	15
131	氟丁酰草胺	Beflubutamid	9. 00	176. 1>91. 1	10	221. 0>193. 1	5
132	地胺磷	Mephosfolan	8. 99	168. 0>139. 9	5	196. 0>139. 9	15
133	硫环磷	Phosfolan	9. 03	196. 0>140. 0	10	168. 0>140. 0	5
134	啶硫磷	Quinalphos	9. 03	146. 0>118. 0	10	146. 0>91. 0	8
135	巴毒磷	Crotoxyphos	9. 10	193. 0>127. 0	9	127. 0>109. 0	15
136	三唑醇	Triadimenol	9. 09/9. 40	168. 0>70. 0	10	128. 0>65. 1	15
137	腐霉利	Procymidone	9. 09	283. 0>96. 0	10	285. 0>257. 0	10
138	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	9. 26	358. 7>302. 8	15	302. 8>284. 7	15
139	杀扑磷	Methodathion	9. 30	145. 0>85. 0	10	145. 0>58. 0	20
140	氟节胺	Flumetralin	9. 38	143. 0>107. 0	21	143. 0>83. 0	18
141	杀虫畏	Tetrachlorvinphose	9. 38	328. 9>109. 0	15	330. 9>109. 0	15
142	2, 4'-滴滴伊	<i>o</i> , <i>p'</i> -DDE	9. 38	246. 0>176. 0	30	248. 0>176. 0	28
143	丁草胺	Butachlor	9. 41	176. 0>147. 0	15	188. 0>160. 0	10

(续表 1)

No.	Compound	English name	Retention time/min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV	Qualitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
144	氯丹-反式	Chlordane-trans	9.36	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
145	噻螨酮	Hexythiazox	9.40	184.0>149.0	10	156.0>112.0	15
146	苯硫威	Fenothiocarb	9.48	160.1>72.1	10	160.1>106.1	12
147	多效唑	Paclobutrazol	9.45	236.0>125.0	10	236.0>167.0	10
148	虫螨磷	Chlorthiophos	9.41/9.63	324.8>268.9	10	296.8>268.9	5
149	抑草磷	Butamifos	9.58	285.9>202.0	15	200.0>92.0	10
150	噻菌胺	Mepanipyrim	9.61	223.2>222.2	10	222.2>207.2	15
151	氯丹-顺式	cis-Chlordane	9.60	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
152	α -硫丹	alpha-Endosulfan	9.62	241.0>206.0	15	195.0>159.0	10
153	氟酰胺	Flutolanil	9.73	173.0>145.0	15	281.0>173.0	10
154	三氟硝草醚	Fluorodifen	9.71	190.0>75.0	20	190.0>126.1	10
155	敌草胺	Napropamide	9.72	128.0>72.0	5	271.0>128.0	5
156	丙草胺	Pretilachlor	9.82	262.0>202.0	10	238.0>162.0	10
157	杀螨酯	Chlorfenson	9.81	111.0>75.0	15	175.0>111.0	10
158	咯菌腈	Fludioxonil	9.83	248.0>127.0	26	248.0>154.0	20
159	丙硫磷	Prothiofos	9.81	308.9>238.9	15	266.9>239.0	5
160	己唑醇	Hexaconazole	9.81	214.0>159.0	20	214.0>172.0	20
161	稻瘟灵	Isoprothiolane	9.85	204.0>85.0	28	290.0>118.0	12
162	氟虫腈砒	Fipronil-sulfone	9.89	383.0>255.0	20	385.0>257.0	20
163	恶草酮	Oxadiazon	9.95	258.0>175.0	8	302.0>175.0	14
164	丙溴磷	Profenofos	9.91	337.0>267.0	15	339.0>269.0	15
165	噻呋酰胺	Thifluzamide	9.98	446.9>426.9	20	448.9>428.9	20
166	4, 4'-滴滴伊	p, p'-DDE	9.99	316.0>246.0	10	246.0>176.0	20
167	乙氧氟草醚	Oxyfluorfen	10.06	252.0>196.0	20	252.0>146.0	30
168	脱叶磷	DEF	10.03	169.0>57.0	5	202.0>147.0	5
169	腈菌唑	Myclobutanil	10.07	179.0>125.0	15	179.0>152.0	8
170	三环唑	Tricyclazole	9.99	189.0>161.9	12	189.0>135.0	18
171	醚菌酯	Kresoxim-methyl	10.11	206.1>116.1	6	206.1>131.1	14
172	乙嘧酚磺酸酯	Bupirimate	10.11	272.9>108.0	15	272.9>193.1	5
173	噻嗪酮	Buprofezin	10.11	175.1>132.1	12	172.1>57.0	14
174	2, 4'-滴滴滴	o, p'-DDD	10.13	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
175	狄氏剂	Dieldrin	10.12	277.0>241.0	10	261.0>191.0	30
176	环氟菌胺	Cyflufenamid	10.29	118.1>90.0	10	118.1>89.0	25
177	虫螨腈	Chlorfenapyr	10.28	328.0>247.0	15	247.0>227.0	15
178	恶唑啉	Isoxathion	10.36	177.1>130.0	10	177.1>116.1	15
179	吡氟禾草灵	Fluazifop-butyl	10.46	281.9>91.0	20	281.9>238.0	20
180	环唑醇	Cyproconazole	10.41/10.45	222.0>125.0	15	139.0>111.0	15
181	除草醚	Nitrofen	10.50	202.0>139.0	24	283.0>253.0	12
182	异狄氏剂	Endrin	10.56	262.9>191.0	30	262.9>193.0	28
183	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	10.66	251.0>139.1	15	139.1>111.0	10
184	丰索磷	Fensulfthion	10.73	291.8>156.0	15	291.8>108.8	15
185	烯唑醇	Diniconazole	10.78	267.9>232.0	10	269.9>232.0	10
186	倍硫磷砒	Fenthion sulfone	10.81	310.0>105.2	12	310.0>109.0	21
187	异菌脲	Iprodione	10.84	187.0>124.0	10	244.0>187.0	5
188	乙硫磷	Ethion	10.84	230.9>129.0	20	230.9>175.0	10
189	恶霜灵	Oxadixyl	10.84	163.0>132.1	5	163.0>117.0	25
190	β -硫丹	beta-Endosulfan	10.82	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
191	2, 4'-滴滴涕	o, p-DDT	10.87	235.0>165.0	10	235.0>200.0	15
192	4, 4'-滴滴滴	p, p'-DDD	10.91	235.0>165.0	10	235.0>200.0	15
193	苯草醚	Aclonifen	10.95	212.0>182.0	10	264.0>194.0	15
194	三唑磷	Triazophos	11.22	161.0>134.0	10	161.0>106.0	14
195	肟菌酯	Trifloxystrobin	11.90	222.0>130.0	12	222.0>190.0	8
196	伐灭磷	Famphur	11.37	218.0>109.0	15	218.0>79.0	30
197	苯霜灵	Benalaxyl	11.39	148.0>77.0	35	148.0>105.1	20
198	三硫磷	Carbophenothion	11.47	153.0>96.9	10	199.0>143.0	10
199	敌瘟磷	Edifenphos	11.56	173.0>109.0	10	310.0>173.0	14
200	丙环唑	Propiconazole	11.56/11.71	173.0>109.0	28	259.0>69.0	14
201	啞氧灵	Quinoxifen	11.60	237.0>208.0	30	272.0>237.0	10
202	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	11.60	271.8>236.9	18	386.8>252.9	8

(续表 1)

No.	Compound	English name	Retention time/min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV	Qualitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/eV
203	4, 4'-滴滴涕	p, p-DDT	11. 73	235. 0>165. 0	10	235. 0>200. 0	15
204	环嗪酮	Hexazinone	11. 88	171. 0>71. 1	10	171. 0>85. 0	10
205	禾草灵	Diclofop-methyl	12. 10	339. 9>252. 9	10	253. 0>162. 1	15
206	戊唑醇	Tebuconazole	12. 09	250. 0>125. 0	22	125. 0>89. 0	18
207	氟环唑	Epoxiconazole	12. 08/12. 43	192. 0>138. 1	10	192. 0>111. 0	25
208	增效醚	Piperonyl butoxide	12. 28	176. 1>131. 1	15	176. 1>103. 1	25
209	哒嗪硫磷	Pyridaphenthion	12. 72	340. 0>199. 0	5	204. 0>203. 1	5
210	胺菊酯	Tetramethrin	12. 84/13. 08	164. 0>77. 0	25	164. 0>107. 1	10
211	联苯菊酯	Bifenthrin	12. 96	181. 0>166. 0	10	181. 0>179. 0	10
212	溴螨酯	Bromopropylate	13. 02	343. 0>185. 0	20	341. 0>183. 0	20
213	亚胺硫磷	Phosmet	12. 91	160. 0>133. 0	10	317. 0>160. 0	10
214	苯硫磷	EPN	12. 98	169. 0>141. 1	5	169. 0>77. 1	25
215	哌草磷	Piperophos	13. 04	320. 0>122. 0	10	140. 0>98. 0	10
216	联苯肼酯	Bifenazate	13. 14	258. 1>196. 1	12	300. 1>258. 1	8
217	乙螨唑	Etoxazole	13. 19	359. 1>187. 1	14	359. 1>340. 1	12
218	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	13. 16	227. 1>169. 1	24	227. 1>212. 1	14
219	甲氰菊酯	Fenpropathrin	13. 24	181. 0>152. 0	10	265. 0>210. 0	20
220	地西泮	Diazepam	13. 25	221. 0>206. 0	20	256. 0>221. 0	12
221	咪唑菌酮	Fenamidone	13. 28	238. 0>237. 0	10	268. 0>180. 0	20
222	吡螨胺	Tebufenpyrad	13. 40	332. 9>171. 0	15	275. 9>171. 1	10
223	氯虫苯甲酰胺	Chlorantraniliprole	13. 17	278. 0>249. 0	20	280. 0>251. 0	20
224	莎稗磷	Anilofos	13. 40	225. 9>157. 0	10	225. 9>184. 0	5
225	三氯杀螨砜	Tetradifon	13. 73	158. 9>131. 0	10	226. 9>199. 0	15
226	伏杀硫磷	Phosalone	13. 90	182. 0>111. 0	15	367. 0>182. 0	10
227	溴苯腈	Leptophos	13. 90	171. 0>77. 0	15	154. 9>77. 1	15
228	氯氟氰菊酯	lambda-Cyhalothrin	14. 22/14. 50	181. 0>152. 0	10	197. 0>141. 0	12
229	吡丙醚	Pyriproxyfen	14. 20	136. 1>96. 0	14	226. 1>186. 1	14
230	苯噻酰草胺	Mefenacet	14. 27	192. 0>136. 1	15	192. 0>109. 1	30
231	氟丙菊酯	Acrinathrin	14. 50/14. 84	207. 8>181. 1	10	288. 9>92. 8	10
232	吡菌磷	Pyrazophos	14. 76	221. 0>193. 1	10	232. 0>204. 1	10
233	灭蚊灵	Mirex	14. 45	271. 8>236. 8	18	273. 8>238. 8	18
234	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	14. 72	219. 0>107. 0	10	251. 0>139. 0	10
235	乙基谷硫磷	Azinphos-ethyl	14. 95	132. 0>77. 0	15	160. 0>77. 1	20
236	氯菊酯	Permethrin	15. 78/16. 01	183. 0>153. 0	15	163. 0>127. 0	10
237	蝇毒磷	Coumaphos	15. 94	226. 0>163. 0	15	210. 0>119. 0	20
238	氟唑唑	Fluquinconazole	15. 95	340. 0>298. 0	15	108. 0>57. 0	15
239	敌恶磷	Dioxathion	16. 08	271. 0>125. 0	14	271. 0>153. 0	8
240	哒螨灵	Pyridaben	16. 00	147. 1>117. 1	22	147. 1>132. 1	14
241	腈苯唑	Fenbuconazole	16. 62	198. 0>129. 0	15	129. 0>102. 0	15
242	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	16. 73-17. 11	226. 0>206. 0	10	226. 0>199. 0	10
243	氯氰菊酯	Cypermethrin	17. 25-17. 84	163. 0>127. 0	10	163. 0>91. 0	15
244	啶酰菌胺	Boscalid	17. 31	140. 0>112. 0	10	140. 0>76. 0	25
245	氟戊菊酯	Flucythrinate	17. 61/17. 95	157. 0>107. 0	15	199. 0>157. 0	10
246	醚菊酯	Etofenprox	17. 85	163. 1>135. 1	10	163. 1>107. 1	18
247	氟胺氰菊酯	Fluvalinate	19. 11/19. 26	250. 0>200. 0	20	252. 1>55. 0	20
248	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	19. 02	132. 0>77. 0	20	164. 1>132. 1	14
249	氰戊菊酯	Fenvalerate	18. 84/19. 22	419. 0>225. 0	8	419. 0>167. 0	12
250	苯醚甲环唑	Difenoconazole	19. 62/19. 73	323. 0>265. 0	15	325. 0>267. 0	15
251	溴氰菊酯	Deltamethrin	19. 87/20. 22	253. 0>174. 0	8	251. 0>172. 0	8
252	啉菌酯	Azoxystrobin	20. 56	344. 1>329. 1	16	388. 1>345. 1	18

2.3 样品前处理

2.3.1 提取溶剂和助溶剂选择 提取剂的选择需要同时兼顾目标化合物的高提取率, 以及尽可能减少干扰基质的共萃取量。水产品中药物残留检测主要有乙腈和乙酸乙酯两种提取剂, 本文通过加标回收实验, 比较了两种提取剂的提取率, 发现两种提取剂在提取率上并无明显优势。鱼肉中主要含有蛋白质、脂肪、脂肪酸, 以及少量胆固醇和色素, 其中蛋白质、脂肪、胆固醇在乙腈中的溶解量较低, 因此乙腈作为提取剂时, 鱼肉中的基质共萃取物较少, 后续的净化压力更小^[3,6,9]。本实验中 242 种农药

的极性范围跨度较大,乙腈的极性可以满足宽极性范围农药的提取要求^[19-21]。综上,本文选择乙腈作为提取剂。为减少某些化合物(如丁香酚类)在氮吹过程中随溶剂蒸发造成的损失,选择在氮吹前加入具有良好溶解性且沸点较高的助溶剂二甲亚砜(DMSO),以提高回收率^[6]。考察了DMSO加入量(30、40、50、60、70 μL)对10种兽药回收率的影响(见图2),根据各化合物的回收率,最终选择添加50 μL DMSO。

2.3.2 净化方法选择 目前,水产品中农兽药残留检测最常用的净化方式有固相萃取法(SPE)、QuEChERS法和正己烷除脂法^[3-17]。由于固相萃取法耗时较长,耗材较贵,所以本实验比较了QuEChERS和正己烷除脂两种净化方式。从净化原理来看,正己烷除脂法可除去大量的脂溶性杂质(如脂肪、蛋白质),但脂肪酸、色素等极性较强的杂质较难除去,QuEChERS法可通过调整吸附剂的成分和含量针对性地除去干扰物质,比如PSA可除去极性杂质, C_{18} 可除去脂溶性杂质;其次,从对药物提取率的影响来看,正己烷除脂法在液液萃取过程中,不仅会从提取剂中萃取出大量脂溶性杂质,也会萃取部分弱极性药物(如五氯硝基苯、六六六、滴滴涕等),从而降低这类药物的回收率,而QuEChERS法除了能吸附杂质,也会吸附部分目标化合物。

因此,本文从净化效果和药物回收率两方面设计实验:(1)QuEChERS法按“1.3.2”进行。(2)正己烷除脂法按以下步骤进行:称取2.00 g鱼肉样品,除净化过程以外(净化过程为:合并两次上清液加入5 mL乙腈饱和的正己烷,涡旋振荡1 min),其余前处理过程按“1.3.2”进行。仪器条件均按“1.4”进行检测。根据两种净化方式的全扫描图,QuEChERS法优于正己烷除脂法;按以上两种净化方式进行0.05 mg/kg的加标回收实验,QuEChERS法对大多数药物的回收率更高,故本实验最终选择QuEChERS法。

2.3.3 QuEChERS法的优化 QuEChERS法常用的净化材料有 C_{18} 、PSA、石墨化碳黑(GCB)、无水 MgSO_4 。GCB用于吸附强极性色素,但同时会吸附一些平面结构物质。无水 MgSO_4 吸水性很强,但水产品中水分较少,且加入无水 MgSO_4 会同时吸附目标化合物,导致回收率降低,因此本文选用无水 Na_2SO_4 盐析除水,净化材料选用 C_{18} 和PSA。本文称样量为2 g,故设计以下实验确定最优使用量^[3-17]。实验1: C_{18} 质量按40、60、80、100、120 mg与PSA(100 mg)分别组合成5种净化包进行净化(其余前处理按本文“1.3.2”步骤,检测按“1.4”条件,下同),结果发现,随着 C_{18} 含量的增加,净化效果呈变好趋势。实验2:60、80、100、120 mg的 C_{18} 分别与60、80、100、120 mg的PSA组合,共16种净化包进行净化,实验发现,当 C_{18} 和PSA质量均为100 mg时,空白基质响应最低,净化效果最好,故最终选择的净化材料为100 mg C_{18} 和100 mg PSA。

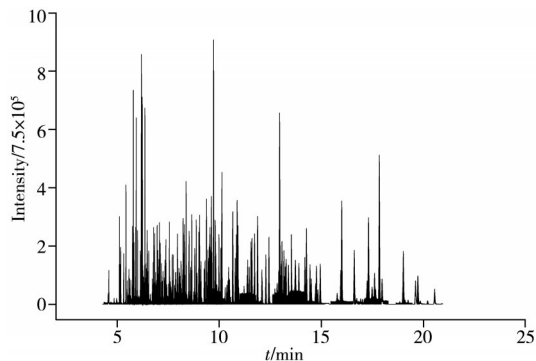


图1 252种化合物基质混合标准溶液(0.1 mg/L) MRM模式的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of matrix-matched mixed standard solution containing 252 compounds in MRM mode

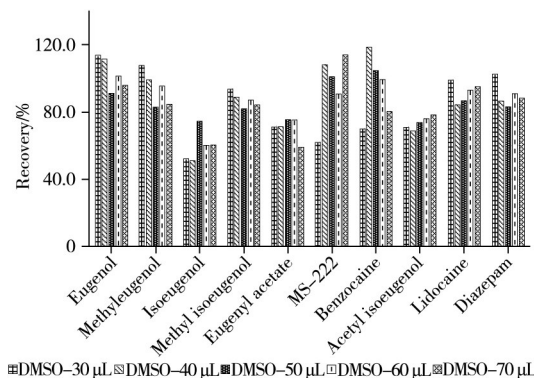


图2 DMSO添加量对10种兽药回收率的影响

Fig. 2 Effect of DMSO amount on recoveries of 10 representative veterinary drugs

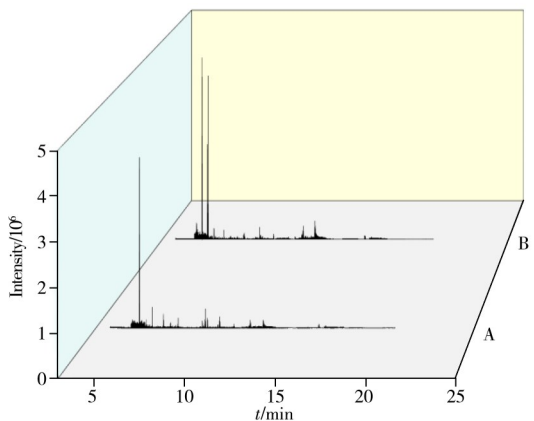


图3 鲢鱼样品(A)和鳊鱼样品(B)的总离子流色谱图(MRM模式)

Fig. 3 Total ion current chromatograms of silver carp sample(A) and bighead carp sample(B) in MRM mode

2.4 方法学评价

2.4.1 基质效应 鱼肉采用“1.3.2”方法进行前处理后，仍有少量脂肪酸如棕榈酸、豆蔻酸和胆固醇残留在样液中，这些干扰基质会产生基质效应。按照“1.5”方法计算0.1 mg/L的252种药物在鱼肉中的基质效应，结果如下：Me值范围为-51.1%~103%，其中41种药物呈现基质减弱效应，208种药物呈现基质增强效应，3种药物几乎无基质效应；164种药物为弱基质效应，73种药物为中等基质效应，15种药物为强基质效应。由以上数据可见，鱼肉中252种药物的基质效应大部分为弱基质效应和中等基质效应，强基质效应仅占5.9%，因此，实际检测过程中可采用乙腈配制标准溶液进行初步筛查，也可用基质匹配标准溶液进行检测。

2.4.2 线性范围、定量下限与精密度 按“1.2”和“1.4”方法处理基质标准溶液工作液的实验数据，结果显示，252种药物在其线性范围内线性关系良好($r^2\geq 0.99$)。其中，78种药物在0.005~0.5 mg/L范围内线性关系良好；122种药物在0.010~0.5 mg/L范围内线性关系良好；50种药物在0.050~0.5 mg/L范围内线性关系良好； α -硫丹、马拉氧磷2种农药在0.10~0.5 mg/L范围内线性关系良好。以10倍信噪比计算方法的定量下限(LOQ)，鱼肉中252种药物的LOQ为0.0025~0.10 mg/kg。

按“1.3.2”方法进行加标回收实验，加标水平分别为LOQ、0.10、0.25 mg/kg，每个添加水平做5个平行，计算回收率及相对标准偏差(RSD)。结果表明，252种药物的平均回收率为52.8%~113%，RSD为1.3%~20%，由此可见，本方法的灵敏度、准确度、精密度基本满足农残和兽残的检测要求。

2.5 实际样品测定

采用本方法检测了122批次水产样品，样品于2025年9、10月份采自西南某市区县农贸市场、超市、养殖户，包括鲤鱼、鲢鱼、鳙鱼、草鱼、鲫鱼5类常见品种111批次和鲟鱼、鳊鱼等其他品种11批次。由表2可知，检出的药物：共检出毒死蜱、二苯胺、六六六等36种农药；检出的兽药有丁香酚、苯佐卡因、甲基丁香酚、地西泮(未检出是指低于本方法的LOQ)。样品检出率：共有27批次样品检出农药，占比22.1%，其中，毒死蜱、二苯胺、联苯菊酯检出次数较多，分别为14批次、8批次、4批次；麻醉剂中丁香酚检出次数最多，共38批次，检出率为31.1%，苯佐卡因、甲基丁香酚均检出1批次；镇静剂地西泮检出2批次。图3为1批次鳙鱼样品和1批次鲢鱼样品的谱图，该鲢鱼样品检出了苯佐卡因和丙草胺，鳙鱼样品检出了毒死蜱、滴滴涕和丁香酚。

表2 鱼肉阳性样品中的检出情况
Table 2 Results of fish samples

No.	Drug detected	Number of detected	Content/(mg·kg ⁻¹)	No.	Drug detected	Number of detected	Content/(mg·kg ⁻¹)
1	Pretilachlor	1	0.010 5	21	Procymidone	1	0.003 3
2	Chlorpyrifos	14	0.005 1~0.022	22	Flucythrinate	1	0.003 1
3	Isoprothiolane	1	0.007 5	23	Fenpropathrin	1	0.015
4	Diphenylamine	8	0.002 8~0.005 0	24	Trifluralin	1	0.005 7
5	Chlordane-trans	2	0.015~0.023	25	Permethrin	2	0.010~0.022
6	Cyfluthrin	2	0.004 0~0.020	26	Etofenprox	2	0.010~0.018
7	Bifenthrin	4	0.006 6~0.020	27	Mirex	2	0.006 5~0.012
8	Chlorpyrifos-methyl	1	0.014	28	Prometryn	1	0.010
9	lambda-Cyhalothrin	1	0.043	29	Heptachlor	2	0.007 2~0.007 6
10	Pyrimethanil	1	0.011	30	Fenvalerate	2	0.003 4~0.007 6
11	DDT	3	0.015~0.063	31	Pentachloronitrobenzene	2	0.009 2~0.014
12	Ethion	1	0.006 4	32	Bromopropylate	2	0.004 1~0.008 6
13	Oxyfluorfen	1	0.032	33	Deltamethrin	1	0.007 5
14	Aldrin	1	0.028	34	Acetochlor	1	0.005 8
15	Pyriproxyfen	2	0.007 4~0.012	35	Piperonyl butoxide	1	0.010
16	Pyraclostrobin	1	0.12	36	BHC	1	0.017
17	Chlorfenapyr	1	0.20	37	Benzocaine	1	0.032
18	Fonofos	1	0.004 9	38	Methyleugenol	1	0.016
19	Pyridaben	1	0.066	39	Eugenol	38	0.007 2~6.2
20	Quinoxifen	2	0.003 8~0.004 5	40	Diazepam	2	0.009 7~0.012

3 结 论

本研究建立了同时测定鱼肉样品中 242 种农药和 10 种兽药残留的气相色谱-串联质谱方法。该方法的前处理高效易操作,灵敏度、准确度、精密度基本满足农残和兽残分析测定要求,可以作为日常检测水产品中多药物残留的方法。本研究有望为水产品中多药物残留的检测提供技术支撑,为制定更多农药残留限量标准提供数据参考,并为水产品质量安全的有效监管提供保障。

参考文献:

- [1] Yuan N, Yang Z, Qiao L, Song J L, Han G, Cheng B, Mu Y C. *J. Food Saf. Qual.* (袁娜, 杨臻, 乔璐, 宋金龙, 韩刚, 程波, 穆迎春. 食品安全质量检测学报), **2021**, 12(10): 4244-4256.
- [2] NewsletteThis. *J. China Fisheries*(本刊讯. 中国水产), **2025**, (7): 8-9.
- [3] Tang Y X, Bai Y M. *J. Instrum. Anal.* (唐韵熙, 白亚敏. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 868-875.
- [4] Zhai W J, Zhu Z H, Wang L L, Xu Z D. *J. Dalian Univ.* (翟纹静, 朱振华, 王莉莉, 徐振东. 大连海洋大学学报), **2018**, 33(6): 769-774.
- [5] Li Q, Luo H T, Huang X L, Zhu Z X, Wu H Q. *Chin. J. Anal. Chem.* (李晴, 罗辉泰, 黄晓兰, 朱志鑫, 吴惠勤. 分析化学), **2014**, 42(10): 1478-1485.
- [6] Shi F, Shou D, Jin M C, Wang H W, Chen X G, Zhu Y. *Chin. J. Chromatogr.* (石芳, 寿旦, 金米聪, 王宏伟, 陈旭光, 朱岩. 色谱), **2022**, 40(2): 139-147.
- [7] Gao Y H, Liu B, Teng S, Liu P H, Sun C. *Food Res. Dev.* (高尧华, 刘冰, 滕爽, 刘培海, 孙灿. 食品研究与开发), **2018**, 39(3): 132-138.
- [8] Peng R L, Zeng T, Zhu Y T, Zhang W L, Tang S, Zhang S W, Zhao Y B, Du Y G. *Food Sci. Technol.* (彭汝林, 曾婷, 朱雨田, 张文龙, 唐俗, 张世伟, 赵博扬, 杜业刚. 食品科技), **2023**, 48(8): 278-286.
- [9] Zhang Y L, Huang Y X, Meng Z J. *Hebei Acad. Sci.* (张亚丽, 黄云霞, 孟志娟. 河北省科学院学报), **2024**, 41(3): 70-78.
- [10] Zhang Y L, Zhao L M, Meng Z J. *Hebei Acad. Sci.* (张亚丽, 赵丽敏, 孟志娟. 河北省科学院学报), **2025**, 42(1): 43-51.
- [11] Chen H, Huang H, Yang J L, Huang G F, Liu W X. *Sci. Technol. Food Ind.* (陈焕, 黄和, 高平, 扬嘉丽, 黄国方, 刘文侠. 食品工业科技), **2015**, 36(8): 88-92, 102.
- [12] Wei Q F, Hu W B, Lu X H, Zhu J Y, Xie F. *China Food Saf. Mag.* (魏琴芳, 胡文彬, 吕旭红, 朱锦雨, 邢峰. 食品安全导刊), **2024**, (27): 89-93, 97.
- [13] Huang S L, Hong L. *Food Sci. Technol.* (黄顺利, 洪艺. 食品科技), **2024**, 49(11): 327-333.
- [14] Su M M, Dong Z L, Xu J, Sun X Q, Dong W F, Cao J J. *J. Food Saf. Qual.* (苏明明, 董振霖, 徐静, 孙兴权, 董伟峰, 曹际娟. 食品安全质量检测学报), **2014**, 5(6): 1757-1764.
- [15] Xu W K, Meng X L, Fan G Y, Yao Y L, Xia M, Song S. *Mod. Food* (徐文科, 孟祥龙, 范广宇, 姚燕林, 夏梦, 宋苏. 现代食品), **2021**, (15): 186-188, 192.
- [16] Deng J C, Zhao Y, Jia B F, Huang L, Qi B, Hu X, Li C S, Zhao Y Q, Chen S J. *Food Ferment. Ind.* (邓建朝, 赵阳, 贾博凡, 黄龙, 戚勃, 胡晓, 李春生, 赵永强, 陈胜军. 食品与发酵工业), **2024**, 50(24): 373-380.
- [17] Zeng Q C, Zhang L Y, Zhang Y, Guo S Y, Liao X Q, Tang H, Huang W M. *Storage and Process* (曾卿春, 张龙翼, 张崑, 郭思亚, 廖秀清, 唐欢, 黄伟民. 保鲜与加工), **2020**, 20(2): 233-238.
- [18] Li Z. *J. Environ. Manage.*, **2018**, 219(1): 153-167.
- [19] Chen M, Yin Q, Deng Q, Liu Q, Zhang Y R, Yang X F. *Chin. J. Anal. Lab.* (陈敏, 尹全, 邓强, 刘茜, 张义蓉, 杨晓凤. 分析试验室), **2024**, 43(1): 70-78.
- [20] BJS 201908. Determination of Eugenols in Aquatic Products and Water. State Administration for Market Regulation (水产品 & 水中丁香酚类化合物的测定. 国家市场监督管理总局).
- [21] SN/T 3235-2012. Determination of Multi-groups of Banned Drug Residues in Foodstuffs of Animal Origin for Export-LC-MS/MS Method. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (出口动物源食品中多类禁用药物残留量检测方法液相色谱-质谱/质谱法. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局).

(责任编辑: 丁 岩)