

高效液相色谱—串联质谱法测定乳制品中 9 种国际关注除草剂残留量

严婉盈^{1,2,3} 何敏恒¹ 黎明明¹ 黄诗颖¹ 陈雯静² 沈应涛¹ 黄嘉乐¹

(1. 广州检验检测认证集团有限公司, 广东 广州 511447; 2. 华南农业大学, 广东 广州 510642;
3. 国家粮食和物资储备局广东局, 广东 广州 510050)

摘要: [目的] 针对乳制品中 9 种国际关注而中国暂未设定残留限量的除草剂(黄草灵、环嗪酮、茚嗪氟草胺、达草灭、磺酰草吡啶、吡啶草唑、磺酰磺隆、特丁塞隆和吡喃草酮)的精准检测, 建立一种快速测定方法。[方法] 采用乙腈—丙酮混合试剂(体积比 8:2)超声提取目标物, 提取液经分散固相萃取吸附剂氟罗里硅土(Florisil)、*N*-丙基乙二胺(PSA)和无水 MgSO_4 净化后, 建立一种高效液相色谱—串联质谱(HPLC-MS/MS)方法进行测定。[结果] 9 种除草剂在 7 min 内完全分离, 在 2.00~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r \geq 0.997$), 检出限为 0.02~0.30 $\mu\text{g/kg}$, 加标回收率为 71.6%~104.1%, 相对标准偏差为 0.4%~10.3%。[结论] 该方法操作简便、灵敏度高、重现性好, 可用于乳制品中 9 种除草剂残留的快速测定。

关键词: 乳制品; 除草剂; 国际限量; 高效液相色谱—串联质谱法; 残留量

Determination of residues of 9 herbicides of international concern in dairy products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YAN Wanying^{1,2,3} HE Minheng¹ LI Mingming¹ HUANG Shiyong¹ CHEN Wenjing²
SHEN Yingtao¹ HUANG Jiale¹

(1. Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Company Limited, Guangzhou, Guangdong 511447, China;
2. South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China; 3. Guangdong Bureau of the National
Food and Strategic Reserves Administration, Guangzhou, Guangdong 510050, China)

Abstract: [Objective] To establish a rapid and precise determination method for 9 herbicides (asulam, hexazinone, indaziflam, norflurazon, pyrasulfotole, pyroxasulfone, sulfosulfuron, tebutiuron, and tepraloxym) in dairy products that are of international concern but without established maximum residue limits (MRLs) in China. [Methods] The samples are ultrasonically extracted with acetonitrile-acetone mixed reagent ($v:v=8:2$), and the extract is purified by the dispersed solid-phase extraction adsorbents Florisil, *N*-propylethylenediamine (PSA), and anhydrous MgSO_4 . A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method is established for determination. [Results] The nine herbicides are completely separated within 7 min. Their linear relationships are good within the range of 2.00~100 $\mu\text{g/L}$ ($r \geq 0.997$). Their detection limits are 0.02~0.30 $\mu\text{g/kg}$, spiked recoveries are 71.6%~104.1%, and relative standard deviations are 0.4%~10.3%. [Conclusion] This method is simple to operate, has high sensitivity and good reproducibility, and can be used for rapid determination of residues of the 9 herbicides in dairy products.

基金项目: 广州市市场监督管理局科技项目(编号: 2023kj47)

通信作者: 黄嘉乐(1988—), 女, 广州检验检测认证集团有限公司质量高级工程师, 硕士。E-mail: 673510691@qq.com

收稿日期: 2025-05-27 **改回日期:** 2025-12-29

引用格式: 严婉盈, 何敏恒, 黎明明, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定乳制品中 9 种国际关注除草剂残留量[J]. 食品与机械, 2026, 42(1): 50-57.

Citation: YAN Wanying, HE Minheng, LI Mingming, et al. Determination of residues of 9 herbicides of international concern in dairy products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2026, 42(1): 50-57.

Keywords: dairy products; herbicide; international limit; HPLC-MS/MS; residues

黄草灵为氨基甲酸酯类除草剂,主要残留在地下水^[1]、蜂蜜^[2]、人体尿液^[3]中,对人体健康具有潜在危害。环嗪酮为三嗪酮类除草剂,对人类有致癌风险^[4]。苊嗪氟草胺为三嗪类除草剂,能诱导DNA链断裂^[5],对非目标生物有健康威胁。达草灭对哺乳动物的胚胎发育具有影响^[6]。磺酰草吡唑和砒吡草唑的生物活性高,对环境友好^[7],但在哺乳动物遗传毒性上的研究较少,风险不明。磺酰磺隆为磺酰脲类除草剂,对肝脏和内分泌系统均有危害^[8]。特丁塞隆不具有基因毒性或致突变潜力^[9-10],相对安全。吡喃草酮有潜在的细胞毒性氧化应激风险^[11]。以上9种除草剂均在一定程度对人类健康有潜在威胁。

乳制品是人类理想的营养补充品^[12-13]。中国是全球重要的乳制品生产及消费国,乳制品出口和消费需求都在持续增长。使用除草剂能提升牧草、豆粕等饲料质量^[14-15],提高牧场生产能力。但除草剂有可能经饲料、水、环境接触在动物体内富集,并在一系列生理过程中转移至生乳中^[16],增加乳制品污染风险。试验研究的9种除草剂在美国、欧盟、日本及澳大利亚等主要监管体系中均设定了牛奶中的最大残留限量,而中国现行GB 2763尚未制定相关限量要求(见表1)。检测方法方面,国外仅提供关于食品中农药残留检测方法的验证要求,但未针对具体目标物的检测方法作出明确规定,实验室需自行选择能满足要求的方法。而GB 2763提供的生乳中除草剂检测方法均不适用于试验目标物。这种差异不利于保护中国国民健康安全^[17],且会影响中国乳制品出口竞争力,亟

需建立一种可靠的检测方法,为乳品的质量控制、数据积累、标准建立起奠基作用,应对潜在贸易壁垒和食品安全风险。

乳制品的前处理方法主要有固相萃取^[18]、QuEChERS^[19]、液液分配^[20]、分散液液微萃取^[21]、固相支撑液液萃取^[22]等,其中QuEChERS技术操作简便、成本低且净化效果好^[23-24],已被GB 23200系列标准采用^[25-26],其回收率稳定在60%以上。课题组^[27]前期建立了一种乳制品农药残留检测方法。定量仪器方面,质谱检测器因灵敏度高、抗干扰能力强,已成为农药残留检测仪器方法的主流方法。Kobayashi等^[28]建立了一种牛肌肉、牛脂肪、牛肝脏和牛乳4种畜产品中黄草灵的液相色谱串联质谱分析方法;赵妍等^[20]使用基于液液萃取和分散固相萃取的超高效液相色谱—高分辨质谱法测定了牛奶中新烟酰胺类农药残留;王敬等^[29]使用复合固相萃取柱净化,利用气相色谱/三重四极杆串联质谱法测定了牛奶及奶粉中213种农药多残留。以上研究主要关注某一种农药残留或中国法规已有限量值的化合物,净化步骤也较为繁琐。

试验拟基于改良QuEChERS前处理方法,结合HPLC-MS/MS技术,建立一种对乳制品中9种除草剂(黄草灵、环嗪酮、苊嗪氟草胺、达草灭、磺酰草吡唑、砒吡草唑、磺酰磺隆、特丁塞隆、吡喃草酮)的快速测定方法,以实现目标物的高效净化和准确定量。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

牛乳、羊乳、马乳、骆驼乳和奶酪共计40批次;市售;黄草灵、环嗪酮、苊嗪氟草胺、达草灭、磺酰草吡唑、砒吡草唑、磺酰磺隆、特丁塞隆、吡喃草酮标准品:100.0 mg/L,农业农村部环境保护科研监测所;乙腈、丙酮、甲醇、甲酸:色谱纯,德国默克公司;超纯水:自制;氯化钠、无水硫酸镁、乙酸铵:分析纯,广州化学试剂厂;弗罗里硅土(Florisil)、N-丙基乙二胺(PSA):分析纯,广州太玮生物科技有限公司;色谱柱:Accucore™ Biphenyl型(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm),美国Thermo Fisher Scientific公司;色谱柱:Accucore™ C₁₈型(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm),美国Thermo Fisher Scientific公司;色谱柱:ACQUITY UPLC HSS T₃型(100 mm×

表1 全球主要区域牛奶中9种除草剂类农药残留限量要求对比

Table 1 Comparison of residue limit requirements for 9 herbicides in milk in major regions in the world

名称	牛奶中限量要求/(mg·kg ⁻¹)				
	中国	美国	欧盟	日本	澳大利亚
黄草灵	/	0.05	0.02	0.050	0.100
环嗪酮	/	不得检出	0.01	11.000	0.050
苊嗪氟草胺	/	不得检出	0.01	0.010	0.005
达草灭	/	0.10	0.01	0.100	不得检出
磺酰草吡唑	/	0.03	0.01	0.010	0.010
砒吡草唑	/	不得检出	0.01	0.010	0.002
磺酰磺隆	/	0.02	0.02	0.006	0.005
特丁塞隆	/	不得检出	0.01	0.010	0.200
吡喃草酮	/	不得检出	0.02	0.050	不得检出

2.1 mm, 1.8 μm), 美国 Waters 公司;

聚四氟乙烯 (PTFE) 微孔滤膜: 0.22 μm, 天津市津腾实验设备有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

高效液相色谱—串联质谱联用仪: Triple Quad™ 5500 型, 美国 AB Sciex 公司;

电子分析天平: ME2002E 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

超声波提取仪: KQ-500DE 型, 昆山舒美超声仪器有限公司;

涡旋振荡器: MS 3 digital 型, 德国 IKA 公司;

高速离心机: 3K15 型, 德国 Sigma 公司;

超纯水系统: Direct-Pure UP 10 型, 上海乐枫生物科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 混合标准溶液配制 准确移取 9 种标准溶液 (100.0 mg/L) 各 1.00 mL, 用乙腈定容, 混匀, 配制成 5.00 mg/L 的混合标准储备溶液, -18 °C 避光贮藏, 有效期 1 个月。

1.2.2 试样制备及贮藏 随机取独立包装液体奶类样品 3 份以上 (总质量 ≥ 500 g), 放入干净聚乙烯瓶中, 混匀; 奶粉类样品混匀后随机取不同位置样品 (总质量 ≥ 100 g), 按产品标签上的冲调比例配制成液体乳, 放入聚乙烯瓶中; 随机取独立包装奶酪样品 3 份以上 (总质量 ≥ 50 g), 粉碎成颗粒状 (粉碎前先置于 -18 °C 冷冻 12 h, 降低样品黏度), 放入聚乙烯瓶或袋中。待测样品均于 0~4 °C 冷藏保存。

1.2.3 样品前处理 称取一定质量 (精确至 0.01 g, 液体乳 10 g, 奶酪 2 g) 样品于离心管中, 加入 10 mL 乙腈—丙酮混合试剂 (体积比 8:2)、4 g 无水 MgSO₄ 和 1 g NaCl, 超声处理 5 min, 5 500 r/min 离心 5 min, 吸取约 5 mL 上清

液, 加入 100 mg PSA、50 mg Florisil、400 mg 无水 MgSO₄ 混合净化剂, 涡旋混匀 2 min, 5 500 r/min 离心 5 min, 分层后上清液经微孔滤膜过滤, 待测, 同时做空白试验。

1.2.4 空白基质匹配标准工作溶液 选择与被测样品性质相同或相似的空白样品按照 1.2.3 进行前处理, 得到空白基质溶液。精确吸取一定量混合标准溶液, 逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度分别为 2.00、5.00、20.0、50.0、100 μg/L 的空白基质匹配标准工作溶液, 现配现用。

1.2.5 液相色谱条件 色谱柱为 Accucore™ Biphenyl 色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 2.6 μm); 柱温 35 °C; 进样量 2.0 μL; 流速 0.3 mL/min; 流动相 A 为 0.1 % 甲酸水, 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱程序见表 2。

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution procedure		
时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	90.0	10.0
2.00	30.0	70.0
5.00	7.0	93.0
5.10	90.0	10.0
7.00	90.0	10.0

1.2.6 质谱条件 电喷雾电离源; 正离子模式 (ESI⁺) 采集; 多反应监测 (MRM) 模式; 电喷雾电压 5 500 V; 离子源温度 550 °C; 9 种除草剂的保留时间及质谱参数见表 3。

1.2.7 加标回收率、基质效应 采用加标回收率、基质效应 (ME) 对前处理方法进行评估, 并作为方法学验证的指标。分别按式 (1)、式 (2) 计算加标回收率和基质效应。

$$R = \frac{X_1 - X_2}{X} \times 100\%, \tag{1}$$

$$M_E = \left(\frac{B}{A} - 1 \right) \times 100\%, \tag{2}$$

表 3 9 种除草剂的保留时间及质谱参数

Table 3 Retention time and mass spectrometric parameters of 9 herbicides						
化合物	保留时间/min	去簇电压/V	定量离子对	碰撞能/V	定性离子对	碰撞能/V
黄草灵	2.2	40	231.0/156.0	17	231.0/108.0	31
环嗪酮	2.6	76	253.2/171.1	11	253.2/85.1	28
茚嗪氟草胺	2.9	80	302.1/158.0	12	302.1/138.2	20
达草灭	3.0	110	304.2/284.1	24	304.2/160.1	38
磺酰草吡啶	2.5	60	363.2/251.1	23	363.2/113.0	25
磺吡草啶	3.2	185	392.2/229.1	25	392.2/179.1	41
磺酰磺隆	3.1	70	471.0/211.0	20	471.0/261.0	25
特丁塞隆	2.5	40	229.2/172.0	15	229.2/116.1	30
吡喃草酮	3.3	115	342.2/250.2	18	342.2/166.1	26

式中:

R ——加标回收率,%;

X ——目标物的理论添加量,mg/kg;

X_1 ——样品中目标物的测得含量,mg/kg;

X_2 ——样品中目标物的本底含量,mg/kg;

M_E ——基质效应,%;

B ——基质标准曲线斜率;

A ——纯溶剂标准曲线斜率。

ME值为正值时,为基质增强效应,ME值为负值时,为基质减弱效应; $0 < |ME| \leq 20$ 为弱基质效应, $20 < |ME| \leq 50$ 为中等基质效应, $50 < |ME|$ 为强基质效应。

1.2.8 数据处理 使用Agilent MassHunter软件对目标物进行定性、定量分析,使用Excel软件进行数据处理及绘图。

2 结果与分析

2.1 前处理方式

课题组前期开发的乳制品专用改良 QuEChERS 方法,针对9种新目标物进行了提取净化。乳制品基质富含蛋白质、脂肪及碳水化合物等成分^[30],其中脂质组分与多数除草剂具有显著亲和性,导致提取过程中非目标杂质与目标物共萃取。这些共存杂质一方面会对仪器造成损害,如缩短色谱柱使用寿命和污染离子源^[31],另一方面会增强或减弱质谱信号^[32],影响检测结果的准确性。为平衡目标物回收率与基质净化效率这一关键技术矛盾,试验通过乙腈和丙酮混合溶剂提取,乙腈可有效沉淀乳蛋白^[33],丙酮可增强脂溶性目标物萃取效率;利用多种分散固相萃取净化剂联合净化基质,Florisil可吸附脂肪等杂质^[34],PSA可吸附极性物质,包括糖、有机酸、脂肪酸、色素等^[35],无水MgSO₄可吸附水分保证其他吸附剂的净化效果。单个样品处理时间约15 min,每增加一个样品约增加1 min,处理过程简便、快捷、易复制。

2.2 色谱条件优化

对9种除草剂残留化学性质进行分析,黄草灵、磺酰磺隆等的极性较大、沸点较高,不适宜用气相体系分离,使用液相体系能更好地兼顾9种物质的分离,获得更好的分离度和峰形。而且对于每一批次样品,液相体系的分离时间更短,检测效率更高,利于大批量样品的检测。试验考察了乙腈—水、乙腈—0.1%甲酸水、乙腈—10 mmol/L乙酸铵溶液、甲醇—水、甲醇—0.1%甲酸水、甲醇—10 mmol/L乙酸铵溶液6种流动相的洗脱效果。结果表明,添加0.1%甲酸的流动相体系有利于目标物的离子化,能增强响应。使用乙腈—0.1%甲酸水作为流动相,目标物能获得更对称的峰形。采用梯度洗脱方式,4 min内所有化合物均完成出峰。

由图1~图3可知,使用乙腈—0.1%甲酸水为流动相,大部分目标物在3种类型色谱柱上分离时的峰形差异不明显,磺酰草吡啶在T₃和C₁₈类型柱子上分离时峰形拖尾,在Biphenyl色谱柱上分离时峰形良好。经分析,磺酰草吡啶含苯环,与Biphenyl色谱柱的芳香环结构更匹配,目标物与色谱柱固定相形成定向均匀吸附,减少了非特异性吸附导致的拖尾,故选择Biphenyl色谱柱对目标物进行分离。

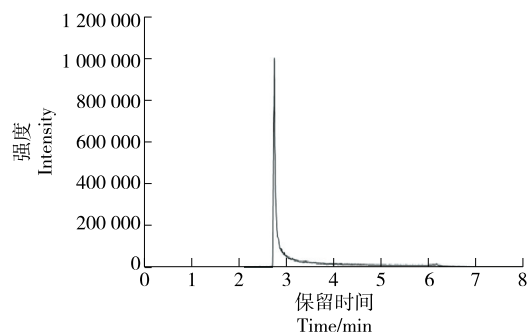


图1 T₃色谱柱分离磺酰草吡啶的色谱图

Figure 1 Chromatogram of pyrasulfotole separated using T₃ chromatographic column

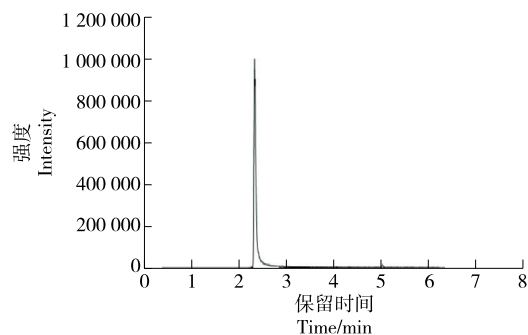


图2 C₁₈色谱柱分离磺酰草吡啶的色谱图

Figure 2 Chromatogram of pyrasulfotole separated using C₁₈ chromatographic column

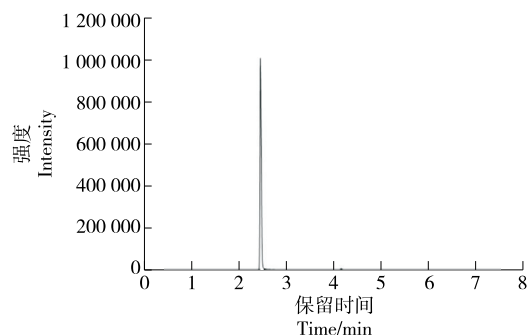
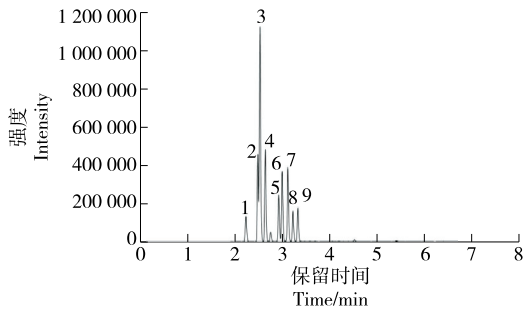


图3 Biphenyl色谱柱分离磺酰草吡啶的色谱图

Figure 3 Chromatogram of pyrasulfotole separated using Biphenyl chromatographic column

2.3 质谱条件优化

为了使目标物在质谱检测器中的响应值最高,对其母离子、子离子及碰撞电压进行优化。对9种除草剂化合物的标准储备溶液(1.0 mg/L)进行一级质谱扫描,获得目标物的母离子;对选定的母离子进行二级质谱扫描,选取离子丰度最大的离子作为定量离子,次之的为定性离子(同时避免选择质荷比过小的离子碎片,以确保结构特征性和抗干扰能力);对定量、定性离子进行碰撞能量优化,以获得最佳的离子对响应。图4为空白纯牛乳样品中添加9种目标物的TIC色谱图。



1. 黄草灵 2. 磺酰草吡啶 3. 特丁塞隆 4. 环嗪酮 5. 茚嗪氟草胺 6. 达草灭 7. 磺酰磺隆 8. 砒吡草唑 9. 吡喃草酮

图4 空白纯牛乳样品中添加9种目标物的TIC色谱图
Figure 4 TIC of a blank milk sample spiked with 9 analytes

2.4 空白试验

按前处理步骤操作,不称取样品,处理后溶液经HPLC-MS/MS分析,色谱图在目标物保留时间处均无响应,基线平稳,表明试验过程及方法对目标物无干扰,该方法专属性良好。

表4 9种除草剂的标准曲线线性方程、相关系数及检出限
Table 4 Linear equations, correlation coefficients, and detection limits of standard curves for 9 herbicides

化合物	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
黄草灵	$y=19\,351x-9\,225.6$	0.999	0.23
环嗪酮	$y=42\,235x+78\,907$	0.999	0.18
茚嗪氟草胺	$y=31\,332x-13\,992$	0.999	0.12
达草灭	$y=51\,611x+28\,575$	1.000	0.02
磺酰草吡啶	$y=76\,202x-62\,990$	0.997	0.06
砒吡草唑	$y=16\,586x+11\,350$	0.999	0.18
磺酰磺隆	$y=50\,062x-25\,411$	0.999	0.03
特丁塞隆	$y=110\,972x+129\,574$	0.998	0.30
吡喃草酮	$y=24\,440x+10\,386$	0.997	0.13

2.5 验证实验

2.5.1 标准曲线和方法检出限 由表4可知,在2.00~100.00 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内,9种除草剂的相关系数(*r*)均 >0.997 ,线性关系良好。检出限为0.02~0.30 $\mu\text{g/kg}$,表明该方法灵敏度高,能满足乳制品基质中痕量目标物的检测需求。

2.5.2 方法回收率和精密度 由表5可知,在基质中添加质量浓度为2,5,10 $\mu\text{g/kg}$ 的9种除草剂,平均回收率为71.6%~104.1%,相对标准偏差(RSDs)为0.4%~10.3%,表明该方法提取及净化过程稳定,准确度和精密度良好。其中,磺酰草吡啶在多种基质中的平均回收率为73.9%~83.5%,相比其他目标物的稍低,可能是因为磺酰草吡啶与乳制品中的某些成分发生相互作用,导致提取难度增大。

2.5.3 基质效应 由图5可知,9种除草剂在试验涉及的基质中以基质抑制效应为主,磺酰草吡啶和吡喃草酮在5种乳制品基质中的基质效应绝对值均为20%~50%,为中等基质效应。其余化合物在5种乳制品基质中的基质效应绝对值均 $<20\%$,为弱基质效应。因此,试验方法的基质效应不宜忽视,为降低基质效应对目标化合物回收率的影响,应采用空白基质匹配标准曲线对目标化合物进行定量。

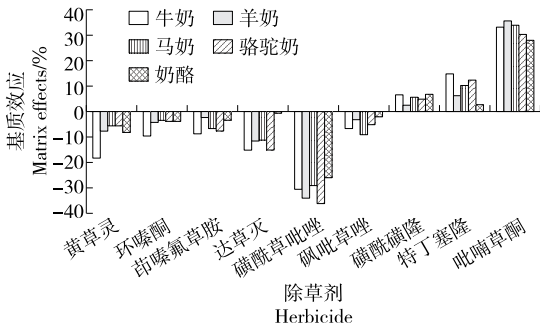


图5 9种除草剂在5种乳制品基质中的基质效应
Figure 5 Matrix effects of 9 herbicides in 5 kinds of dairy product matrices

2.6 实际样品测定

采用试验建立的方法对40份市售的国产及进口乳制品进行检测,包括20份纯牛乳、10份纯羊乳、3份骆驼乳、3份马乳及4份奶酪($n=6$)。结果表明,各样品中均未检出黄草灵、环嗪酮、茚嗪氟草胺、达草灭、磺酰草吡啶、砒吡草唑、磺酰磺隆、特丁塞隆、吡喃草酮;即使没有限量要求,中国乳制品在上述除草剂残留控制方面也达到了较高水平,与进口乳制品品质接近。建议持续加强风险监测,为完善中国乳品质量安全标准体系提供科学依据。

表 5 9 种除草剂在多基质中的平均回收率及 RSDs

Table 5 Average recoveries and RSDs of 9 herbicides in multiple matrices ($n=6$)

化合物	添加水平/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	牛乳		羊乳		马乳		骆驼乳		奶酪	
		平均回 收率/%	RSD/ %	平均回 收率/%	RSD/ %	平均回 收率/%	RSD/ %	平均回 收率/%	RSD/ %	平均回 收率/%	RSD/ %
黄草灵	2	77.2	10.3	88.1	3.1	90.2	1.7	91.4	7.2	86.3	3.2
	5	75.3	5.6	88.7	4.9	88.4	4.7	92.3	9.8	87.2	3.5
	10	74.4	4.7	83.6	1.1	91.5	9.4	95.5	4.1	93.5	5.9
环嗪酮	2	85.0	8.9	92.4	1.1	90.2	5.1	91.6	9.6	91.9	4.4
	5	82.9	9.7	90.5	3.6	92.9	3.5	86.7	2.8	90.0	2.8
	10	86.2	6.9	89.6	4.3	98.7	4.2	88.8	7.9	93.1	3.6
茚嗪氟草胺	2	86.8	2.8	92.8	3.7	88.9	9.5	87.3	1.7	89.9	4.6
	5	89.7	5.3	93.7	3.6	86.8	1.8	83.6	9.3	90.5	8.8
	10	86.0	3.6	93.0	1.2	83.1	7.5	82.5	3.8	86.6	9.4
达草灭	2	79.4	3.4	82.1	6.4	84.9	7.8	79.3	8.7	93.6	10.1
	5	75.5	4.4	77.2	1.1	88.2	5.1	77.6	7.9	91.7	3.2
	10	71.6	4.7	83.6	1.7	87.3	6.9	75.2	4.5	86.8	2.8
磺酰草吡唑	2	76.2	8.7	78.3	1.2	83.5	1.3	74.8	1.7	73.9	1.6
	5	77.1	2.1	81.5	9.1	81.2	9.1	75.5	8.5	76.2	1.8
	10	75.5	2.2	75.4	1.3	80.1	2.2	74.5	8.6	77.1	6.6
砒吡草唑	2	89.3	1.5	92.7	10.2	87.6	0.6	89.7	8.5	91.8	6.2
	5	84.4	0.4	91.3	9.3	90.8	6.2	88.4	1.6	90.1	4.6
	10	84.5	7.9	91.5	4.5	90.7	9.1	88.3	2.6	92.9	3.5
磺酰磺隆	2	92.0	0.8	95.8	9.7	100.2	8.5	99.2	5.2	101.5	8.9
	5	92.7	5.2	99.1	7.6	97.8	1.9	97.3	6.4	96.2	2.1
	10	95.6	1.5	92.7	8.6	91.0	2.6	104.1	7.1	98.1	9.3
特丁塞隆	2	89.7	3.4	101.4	2.8	86.3	8.9	87.4	9.7	97.7	3.8
	5	84.9	3.3	99.6	7.5	86.6	9.9	88.0	5.1	95.9	3.9
	10	88.3	6.5	102.7	2.7	93.2	7.8	96.1	10.3	95.8	6.5
吡喃草酮	2	93.9	7.4	86.2	6.9	99.6	8.6	93.5	1.1	87.2	3.9
	5	91.4	2.5	96.9	10.0	95.7	9.9	91.2	6.7	93.3	8.6
	10	86.4	9.6	92.8	5.9	97.0	3.7	96.1	7.7	103.7	0.4

3 结论

研究成功建立了一种高效液相色谱—串联质谱检测方法,可适用于牛乳、羊乳、马乳和骆驼乳等不同乳制品基质中黄草灵、环嗪酮、茚嗪氟草胺、达草灭、磺酰草吡唑、砒吡草唑、磺酰磺隆、特丁塞隆、吡喃草酮9种除草剂残留的精准检测。该方法有效拓宽了乳制品中农药残留的检测覆盖范围,且检测性能完全满足欧盟、美国和澳大利亚等国家的国际先进标准,可为中国乳制品突破技术性贸易壁垒、助力出口贸易高质量发展提供技术支持。

参考文献

[1] BUERGE I J, KASTEEL R, KRAUSS J, et al. Detection of the

herbicide asulam in groundwater: translocation to roots of treated docks (rumex) and exudation to subsoil as a potential input pathway[J]. Pest Management Science, 2025, 81(7): 4 135-4 142.

[2] KAUFMANN A, KAENZIG A. Contamination of honey by the herbicide asulam and its antibacterial active metabolite sulfanilamide[J]. Food Additives & Contaminants, 2004, 21(6): 564-571.

[3] OERLEMANS A, FIGUEIREDO D M, MOL J G J, et al. Personal exposure assessment of pesticides in residents: the association between hand wipes and urinary biomarkers[J]. Environmental Research, 2021, 199: 111282.

[4] MACHADO C S, FREGONESI B M, ALVES R I S, et al. Health risks of environmental exposure to metals and herbicides

- in the Pardo River, Brazil[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(25): 20 160-20 172.
- [5] KÖNEN ADIGÜZEL S. The possible cytotoxicity and genotoxicity assessment of indaziflam on HepG2 cells[J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2023, 42: 9603271231183145.
- [6] HONG T, PARK S, AN G, et al. Norflurazon causes cell death and inhibits implantation-related genes in porcine trophectoderm and uterine luminal epithelial cells[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2024, 186: 114559.
- [7] 秦博, 英君伍, 崔东亮, 等. 磺酰草吡唑的合成与生物活性研究[J]. *现代农药*, 2020, 19(4): 19-22.
- QIN B, YING J W, CUI D L, et al. Synthesis and bioactivity of pyrasulfotole[J]. *Modern Agrochemicals*, 2020, 19(4): 19-22.
- [8] ARYA R, SHARMA R, MALHOTRA M, et al. Biodegradation aspects of carbendazim and sulfosulfuron: trends, scope and relevance[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2015, 22(9): 1 147-1 155.
- [9] FRANCO-BERNARDES M F, ROCHA O P, PEREIRA L C, et al. The herbicides trifluralin and tebuthiuron have no genotoxic or mutagenic potential as evidenced by genetic tests[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(30): 24 029-24 037.
- [10] DE OLIVEIRA B, PEREIRA L C, PAZIN M, et al. Do trifluralin and tebuthiuron impair isolated rat liver mitochondria? [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2020, 163: 175-184.
- [11] HUYNH D, WU C W. High-throughput identification of oxidative stress-inducing environmental chemicals in the *C. elegans* system[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2022, 191: 59-65.
- [12] SCHOLZ-AHRENS K E, AHRENS F, BARTH C A. Nutritional and health attributes of milk and milk imitations[J]. *European Journal of Nutrition*, 2020, 59(1): 19-34.
- [13] 张敏, 彭小雨, 高宇, 等. 双峰驼乳的营养特性和生物活性研究进展[J]. *食品与机械*, 2022, 38(10): 230-234.
- ZHANG M, PENG X Y, GAO Y, et al. Research progress on nutritional characteristics and biological activity of Bactrian camel milk[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(10): 230-234.
- [14] TUDI M, DANIEL RUAN H, WANG L, et al. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(3): 1 112.
- [15] 胡利锋, 刘小安, 孙兰, 等. 除草剂安全剂作用机理研究进展[J]. *农药学报*, 2017, 19(2): 152-161.
- HU L F, LIU X, SUN L, et al. Progresses in the action mechanism of herbicide safeners[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2017, 19(2): 152-161.
- [16] SCHLEIFFER M, SPEISER B. Presence of pesticides in the environment, transition into organic food, and implications for quality assurance along the European organic food chain-A review[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120116.
- [17] SUH J H. Critical review: metabolomics in dairy science-evaluation of milk and milk product quality[J]. *Food Research International*, 2022, 154: 110984.
- [18] 李子豪, 王昌钊, 赵铁营, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定乳及乳制品中苯菌酮的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(20): 6 684-6 691.
- LI Z H, WANG C Z, ZHAO T Y, et al. Determination of metrafenone residues in milk and milk products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(20): 6 684-6 691.
- [19] 高猛峰, 童金蓉, 梅博, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定生牛乳中 10 种新烟碱类农药残留[J]. *食品与机械*, 2025, 41(1): 74-79.
- GAO M F, TONG J R, MEI B, et al. Simultaneous determination of 10 neonicotinoid pesticides in raw milk by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2025, 41(1): 74-79.
- [20] 赵妍, 杨军, 辛少鲲, 等. 超高效液相色谱—高分辨质谱法测定牛奶中新烟碱类农药残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2020, 32(2): 139-145.
- ZHAO Y, YANG J, XIN S K, et al. Determination of neonicotinoid residues in milk by ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2020, 32(2): 139-145.
- [21] FEDRIZZI G, ALTAFINI A, ARMORINI S, et al. LC-MS/MS analysis of five neonicotinoid pesticides in sheep and cow milk samples collected in Jordan valley[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 102(3): 347-352.
- [22] 邓龙, 周思, 黄佳佳, 等. 固相支撑液液萃取结合 LC-MS/MS 快速测定生乳中 32 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2023, 44 (17): 360-366.
- DENG L, ZHOU S, HUANG J J, et al. Determination of 32 kinds of pesticide residues in raw milk by supported liquid extraction with LC-MS/MS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(17): 360-366.
- [23] YAO Y H, BAI L L, TIAN H F, et al. A fluorinated chitosan-based QuEChERS method for simultaneous determination of 20 organophosphorus pesticide residues in ginseng using GC-MS/MS[J]. *Biomedical Chromatography*, 2021, 35(12): e5209.
- [24] 吴敏莲, 黄伟乾, 吴俊发, 等. UPLC-MS/MS 测定啤酒中茚嗪氟草胺及其代谢物残留量[J]. *中国酿造*, 2022, 41(11): 228-232.
- WU M L, HUANG W Q, WU J F, et al. Determination of indaziflam and its metabolites residues in beer by UPLC-MS/MS[J]. *China Brewing*, 2022, 41(11): 228-232.
- [25] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局

- 局. 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: GB 23200.121—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 1-5.
- National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. Determination of 331 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method: GB 23200.121—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021: 1-5.
- [26] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定液相色谱—质谱联用法: GB 23200.115—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-5.
- National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration for Market Regulation. Determination of fipronil and metabolites residues in eggs Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method: GB 23200.115—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1-5.
- [27] 严婉盈, 何敏恒, 温恒, 等. 分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法测定乳制品中8种杀虫剂[J]. 食品与机械, 2022, 38(12): 44-49.
- YAN W Y, HE M H, WEN H, et al. Determination of eight kinds of insecticides in dairy products by dispersed solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2022, 38(12): 44-49.
- [28] KOBAYASHI M, SAKAI N, OHMACHI Y, et al. Determination of asulam in livestock products by LC-MS/MS [J]. Shokuhin Eiseigaku Zasshi Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2021, 62(1): 1-7.
- [29] 王敬, 艾连峰, 马育松, 等. 气相色谱/三重四极杆串联质谱法测定牛奶及奶粉中213种农药多残留[J]. 色谱, 2015, 33(11): 1175-1185.
- WANG J, AI L F, MA Y S, et al. Determination of 213 pesticide residues in milk and milk power by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(11): 1175-1185.
- [30] PRATELLI G, TAMBURINI B, BADAMI G D, et al. Cow's milk: a benefit for human health? omics tools and precision nutrition for lactose intolerance management[J]. Nutrients, 2024, 16(2): 320.
- [31] 张磊, 许秀丽, 沈正超, 等. 基于气相色谱—静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查和确证牛奶中30种香豆素、香兰素及其衍生物[J]. 中国乳品工业, 2025, 53(4): 67-73, 80.
- ZHANG L, XU X L, SHEN Z C, et al. Rapid screening and quantitative of thirty coumarins and vanillins and their derivatives in milk by gas chromatography-orbitrap mass spectrometry[J]. China Dairy Industry, 2025, 53(4): 67-73, 80.
- [32] 欧阳位麒. UPLC-MS/MS法测定10种果蔬中19种农药残留的基质效应研究[J]. 现代农业科技, 2025(9): 138-143.
- OUYANG W Q. Study on the matrix effects of 19 pesticide residues in 10 kinds of fruits and vegetables determined by UPLC-MS/MS method[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2025(9): 138-143.
- [33] 吴滋灵, 姚晓庆, 沈应涛, 等. 液态乳中8种阴离子残留量的同时检测[J]. 食品与机械, 2023, 39(10): 56-61, 68.
- WU Z L, YAO X Q, SHEN Y T, et al. Determination of eight anions in liquid milk[J]. Food & Machinery, 2023, 39(10): 56-61, 68.
- [34] 杜昕昕, 王寅鹏, 肖伟, 等. 基质固相分散萃取—高效液相色谱法同时测定五味子中5种木脂素类化合物[J]. 色谱, 2023, 41(3): 257-264.
- DU X X, WANG Y P, XIAO W, et al. Simultaneous determination of five lignans from Schisandra chinensis by matrix solid-phase dispersion extraction-high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(3): 257-264.
- [35] 黄曼谷, 罗永浩, 严婉盈, 等. 分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法测定液态奶中11种农药残留量[J]. 食品与机械, 2023, 39(12): 48-54, 87.
- HUANG M G, LUO Y H, YAN W Y, et al. Determination of 11 kinds of pesticide residues in liquid milk by dispersive solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2023, 39(12): 48-54, 87.