

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250317002

引用格式: 郭楠楠. 分子荧光差异加标法快速测定乳品中的噻菌灵残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 140–145.

GUO NN. Rapid determination of thiabendazole residue in dairy products by molecular fluorescence differential addition method [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 140–145. (in Chinese with English abstract).

分子荧光差异加标法快速测定乳品中的 噻菌灵残留量

郭楠楠*

(郑州科技学院食品科学与工程学院, 郑州市食品安全快速检测重点实验室, 郑州 450064)

摘要: **目的** 建立分子荧光差异加标法快速检测乳品中的噻菌灵残留的方法。**方法** 通过单因素试验确定分子荧光差异加标法的最佳试验条件并将其应用与乳品中噻菌灵的测定。**结果** 乳品中噻菌灵残留含量为 0.1580~0.1611 mg/kg, 检出限为 0.0018 $\mu\text{g/mL}$, 定量限为 0.0060 $\mu\text{g/mL}$, 测定结果的相对标准偏差为 0.75% ($n=6$), 加标回收率为 99.4%~106.7%。与 GB 23200.87—2016《食品安全国家标准 乳及乳制品中噻菌灵残留量的测定 荧光分光光度法》作对比, 经过 F 检验和 t 检验分析, 两者之间不存在显著性差异。**结论** 该方法无需绘制工作曲线和测定空白溶液, 具有操作简便、灵敏、快速、加标回收率高和结果准确等优点, 适用于乳品中噻菌灵残留的快速检测, 为测定乳品中噻菌灵残留提供了一种新的检测技术。

关键词: 噻菌灵; 分子荧光; 差异加标法; 乳品

Rapid determination of thiabendazole residue in dairy products by molecular fluorescence differential addition method

GUO Nan-Nan*

(Zhengzhou City Food Safety Rapid Test Key Laboratory, College of Food Science and Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China)

ABSTRACT: Objective To explore a method for rapid detection of thiabendazole residue in dairy products using molecular fluorescence differential addition method. **Methods** The optimal experimental conditions for the molecular fluorescence differential addition method were determined through single factor experiments, and this method was applied to determine the content of thiabendazole in dairy products. **Results** The residue of thiabendazole in dairy products ranged from 0.1580 to 0.1611 mg/kg, with a limit of detection was 0.0018 $\mu\text{g/mL}$ and a limit of quantification was 0.0060 $\mu\text{g/mL}$. The relative standard deviation of the results was 0.75% ($n=6$), and the recovery rates ranged from 99.4% to 106.7%. A comparison with GB 23200.87—2016 *National standards for food safety-Determination of thiabendazole residues in milk and dairy products-Fluorescence spectrophotometry* showed

收稿日期: 2025-03-17

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(21B550008)

第一作者/*通信作者: 郭楠楠(1986—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品安全快速检测分析新技术研究。E-mail: 421770946@qq.com

no significant differences between the two methods based on *F*-test and *t*-test analysis. **Conclusion** This method eliminates the need to construct a calibration curve and measure blank solutions, offering advantages such as simplicity, sensitivity, rapidity, high recovery rates and accurate results. The proposed method is suitable for the rapid detection of thiabendazole residue in dairy products and provides a new detection technique for the determination of thiabendazole residues in dairy products.

KEY WORDS: thiabendazole; molecular fluorescence; differential standard addition method; dairy products

0 引言

噻菌灵(thiabendazole, TBZ), 化学名称为 2-(1,3-噻唑-4-基)苯并咪唑, 是高效性、广谱性、低毒性、持效期长和最早市场化的的内吸性杀菌剂。既可用于人、畜肠道的驱虫药剂, 又可用于工业防霉剂以及多种作物的真菌病害防治及果蔬的防腐保鲜, 在农药、医药及工业领域有重要应用^[1-3]。

很多国家对苯并咪唑类杀菌剂的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)都有严格的规定^[4], 其中 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定乳品中噻菌灵的最大残留限量标准为 0.2 mg/kg。而乳及乳制品是人们日常生活中不可或缺的, 因此对于乳品中的苯并咪唑类杀菌剂的检测非常重要。

目前检测苯并咪唑类药物的方法有液相色谱法^[5]、液相色谱-质谱法^[6-7]、毛细管电泳-质谱法^[8]、荧光分析法^[9-10]、免疫分析法^[11-12]、气相色谱-质谱法^[13-15]及一些快速分析检测法^[16-19]等。液相色谱方法灵敏度较高, 能够满足筛选检测需要, 但分离效果不理想, 分析时间长; 质谱方法因价格及维护费用较贵, 不能普及; 气相色谱法需要将样品衍生后才能进行检测, 操作复杂, 且常需与其他方法联用, 对于苯并咪唑类杀菌剂而言, 熔点相对较低。气相色谱-质谱法由于苯并咪唑类药物难以气化, 需衍生后测定。而生物法因为检出限太高, 不能达到检测要求^[20-22]。

荧光分光光度差异加标法是在相同体积的样品溶液背景条件下加入同质量浓度、不同体积的标准溶液后测定被检测物质, 实现了同时测定样品和标准溶液, 能够有效扣除环境、试剂背景, 减少了荧光的干扰, 消除了一些反应的干扰^[23]。该方法不需要测定空白、绘制标准曲线, 灵敏度较高、准确度高、快速简便、避免引入较大误差, 操作简便, 快速准确, 成本较低, 检出限低、荧光化学物质稳定, 样品和试剂用量少且无需过柱除杂, 工作效率得到极大提高^[24]。但目前鲜少见文献报道将其用于测定乳品中的噻菌灵残留, 本研究拟采用分子荧光差异加标法测定乳品中的噻菌灵残留, 以期对乳品中噻菌灵残留的检测提供一种相对更简便、快速、准确的方法。

1 材料和方法

1.1 仪器与设备

970CRT 型荧光分光光度计(配有 10 mm 四通石英比色皿一个, 上海仪电分析仪器有限公司); KQ-5200B 机械型超声波清洗仪器(东莞市科桥超声设备有限公司); JA2003A 万分之一分析天平(上海豪晟科学仪器有限公司); 101-0ABS 型电热鼓风干燥箱(西安莫吉娜仪器制造有限公司); HH-6 型数显恒温水浴箱(金坛市华峰仪器有限公司); QL-901 型涡旋仪(北京海天友诚科技有限公司); DDSJ-318 型电导率仪(上海洪纪仪器设备有限公司)。

1.2 材料与试剂

乳品, 产地河南省, 购于郑州市某超市。

噻菌灵标准品(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 氢氧化钾(分析纯, 郑州派尼化学试剂厂); 盐酸(分析纯, 苏州化学试剂有限公司); 乙酸乙酯(分析纯, 天津市德恩化学试剂有限公司); 试验用水为 4.5 L/桶的怡宝饮用纯净水, 电导率为 2.82 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的处理

(1)皂化。用分析天平称取乳品试样 10.0000 g(精确至 0.0001 g)于圆底烧瓶中, 加入 7 mL 50% (*m/V*)氢氧化钾溶液, 在烧瓶上端接上冷凝管(下端进水、上端出水, 水速均匀), 在沸腾的水浴上皂化回流 40 min, 取下, 充分冷却。

(2)提取。将烧瓶里的溶液转入 125 mL 分液漏斗中, 用 10 mL 水洗涤圆底烧瓶, 洗液也转入分液漏斗。加 15 mL 乙酸乙酯于分液漏斗中, 轻摇 0.5 min, 静置分层。将下层溶液转入另一分液漏斗, 取 15 mL 乙酸乙酯溶液提取下层溶液, 剧烈振摇 1 min, 静置分层, 舍去下层溶液, 合并两次乙酸乙酯提取液。

(3)净化。用吸量管取 20 mL 0.05% (*m/V*)氢氧化钾溶液于分液漏斗中洗涤乙酸乙酯提取液, 剧烈振摇 1 min, 静置分层后, 舍去下层溶液。再向此分液漏斗中加入 20 mL 0.05% (*m/V*)氢氧化钾溶液轻摇洗涤乙酸乙酯提取液, 舍去水层。用 10 mL 盐酸溶液提取乙酸乙酯层。合并盐酸提取液于 10 mL 容量瓶中, 并用 0.1 mol/L 的盐酸溶液定容。待

用荧光分光光度计测定^[25-27]。

1.3.2 样品的测定

噻菌灵待测样品：用移液枪向 3 个 10 mL 刻度比色管中分别加入 3 份 1.00 mL 样品待测液，在比色管上写上编号 1、2、3。向第 1 份和第 2 份待测溶液中分别加 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液 3.00 mL 和 4.00 mL，第 3 份不加噻菌灵标准溶液，3 份均用 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度，待仪器检测。在完全相同条件下进行 3 次平行测定，检验无可疑值后取平均值，按式(1)~(4)计算样品中噻菌灵残留的含量。

$$I_{x+1}=K(\rho_x+\rho_{s1}) \quad (1)$$

$$I_{x+2}=K(\rho_x+\rho_{s2}) \quad (2)$$

$$\rho_x = \frac{I_{x+1} \times \rho_{s2} - I_{x+2} \times \rho_{s1}}{I_{x+2} - I_{x+1}} \quad (3)$$

式中： I_{x+1} 、 I_{x+2} 为加标过滤液的相对荧光强度； ρ_x 为样品中噻菌灵残留的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； ρ_{s1} 、 ρ_{s2} 为两个加标分析液中因加标增加的噻菌灵残留的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ， $\rho_{s2} > \rho_{s1}$ 。

$$\omega = \frac{\rho_x \times V}{m} \quad (4)$$

式中： ω 为样品中噻菌灵残留的含量， $\mu\text{g/g}$ ； V 为样品试液的体积，mL； m 为样品质量，g。

1.4 仪器条件

参考 GB 23200.87—2016《乳及乳制品中噻菌灵残留量的测定 荧光分光光度法》，选择最大激发波长 307 nm，最大发射波长 359 nm，灵敏度为 2，扫描速度高速，激发波长为狭缝 10 nm，发射波长狭缝为 10 nm 作为测定样品时的仪器条件。

1.5 数据处理

实验数据平行测定 6 次，用 SPSS 2021 进行显著性分析，用 WPS Office、Origin 8.0 软件制表及绘图，结果以平均值 \pm 标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 标准曲线法测定样品结果

首先向 5 个 10 mL 棕色容量瓶中分别加入 10.00、15.00、25.00、50.00 和 100.00 μL 的 100 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液，其次用 0.1 mol/L 盐酸溶液进行定容，配制成质量浓度分别为 0.10、0.15、0.25、0.50 和 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准待测溶液。在 $E_x=307$ nm、 $E_m=359$ nm，灵敏度为 2，扫描速度高速，激发波长为狭缝 10 nm，发射波长狭缝为 10 nm 的条件下，对噻菌灵系列标准溶液的相对荧光强度进行测定。以噻菌灵的质量浓度为横坐标(X , $\mu\text{g/mL}$)，以噻菌灵对应的相对荧光强度为纵坐标(Y)，得出噻菌灵标准溶液的回归直线方程为 $Y=55.801X+24.378$ ， $r^2=0.9994$ 。在测定浓度

范围(0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$)内标准曲线线性良好。

在与标准曲线一致的条件下测定样品分析液，同时进行空白测定，由绘制标准曲线所得到的回归直线方程计算出样液中噻菌灵的质量浓度。按公式(5)计算噻菌灵的残留含量。

$$X=CV/m \quad (5)$$

式中： X 为样品中噻菌灵的含量，mg/kg； C 为通过标准曲线计算所得的样品中噻菌灵残留的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； V 为定容后待测液的体积，mL； m 为样品的质量，g。

2.2 荧光差异加标法条件优化试验结果

为了防止比色皿发生荧光污染，因此在开始试验前将比色皿洗净后，放在 8 mol/L 的硝酸中^[28]浸泡 0.5 h，依次用蒸馏水、怡宝水冲洗后再进行使用。将比色皿内外壁的水用不含荧光物质的吸水纸吸干，在不加任何溶液的条件下测定其荧光值，发现在 E_x 为 307 nm、 E_m 为 359 nm 条件下，空的比色皿也有荧光值，6 次平行测定结果为 21.83，标准偏差为 0.063，在做试验时应尽可能避免比色皿荧光的干扰。

2.3 单因素实验

2.3.1 样品体积的确定

称取乳品样品，按照 1.3 步骤进行处理，分别移取 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 mL 样品分析液于 10 个 10 mL 具塞比色管中，用 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度。在 E_x 为 307 nm、 E_m 为 359 nm 条件下进行测定，测定结果如图 1A。

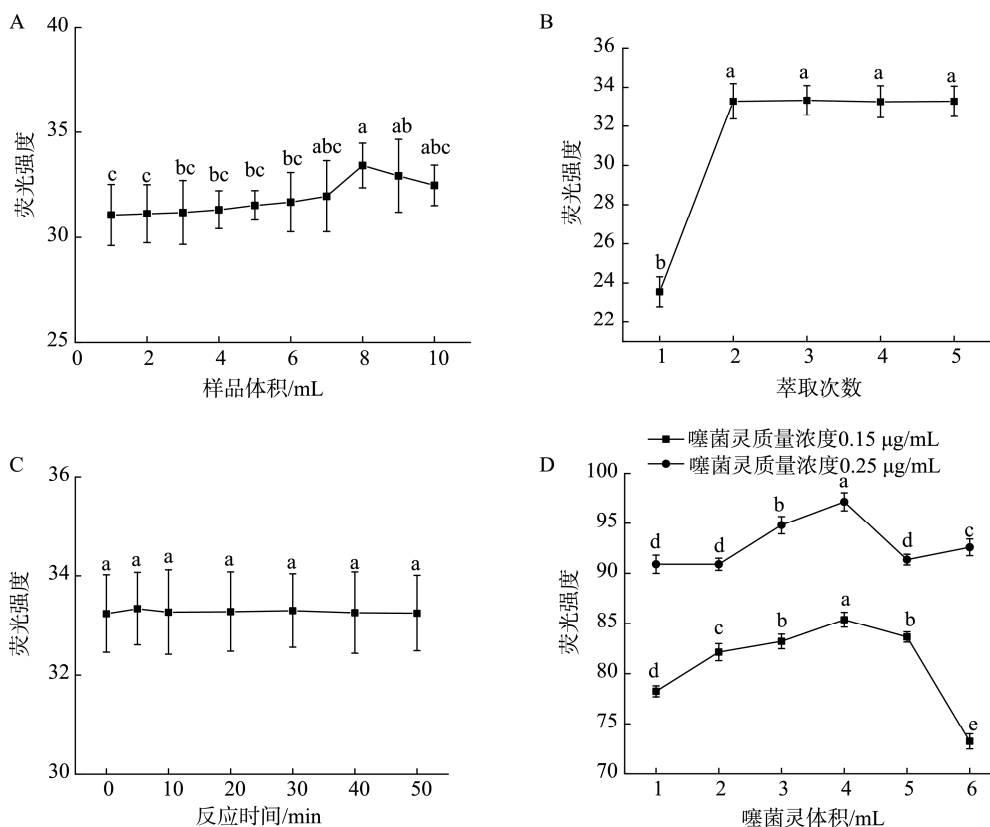
由图 1A 可知，样品的相对荧光强度随着加入样品体积的增加量呈现先增加后下降的趋势，由此可得定容时加入 8 mL 样品分析液，用 0.1 mol/L 盐酸溶液定容至刻度时，样品的荧光值达到最大，为 33.42。因此将样品的体积确定为 8 mL。

2.3.2 萃取次数的确定

将步骤 1.3 中净化舍弃的水层和乙酸乙酯层混合在一起并入分液漏斗中，进行再次净化、萃取、静止，将得到盐酸层定容于 10 mL 容量瓶，再在 E_x 为 307 nm、 E_m 为 359 nm 条件下进行测定，重复上述操作步骤得到如图 1B 试验结果。由图 1B 可知，第一次萃取样品的荧光值小于后面 4 次萃取的荧光值，并且萃取两次后荧光值开始逐渐稳定，因此在样品净化时需进行 2~3 次萃取。

2.3.3 反应时间的选择

将处理后的样品用 0.1 mol/L 盐酸溶液定容后，及时计时，设定反应时间分别为 0、5、10、20、30、40、50 min，反应后在设定的仪器条件下对样品的荧光强度进行测定，试验结果如图 1C。由图 1C 可得出：随着反应时间的增加，样品待测液的相对荧光强度无明显波动、呈平缓变化趋势，由此可得反应时间的长短对样品的荧光强度并无太大影响。



注: 图中不同英文字母表示差异达到显著水平, $P < 0.05$ 。

图 1 样品体积(A)、萃取次数(B)、反应时间(C)、加标质量浓度(D)对乳品样品荧光强度的影响($n=6$)

Fig.1 Effects of sample volume (A), extraction frequency (B), reaction time (C), thiabendazole spiked concentration (D) on fluorescence intensity ($n=6$)

2.3.4 加标质量浓度的确定

称取乳品样品,按照 1.3 步骤进行处理,分别移取 1.00 mL 样品液于 12 个 10 mL 具塞比色管中,依次分别加入 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 和 6.00 mL 的 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液,并用 0.1 mol/L 盐酸溶液的溶液定容。在最大激发波长 307 nm,最大发射波长 359 nm,灵敏度为 2 的条件下进行测定,结果如下图 1D。由图 1D 可知,样品的相对荧光强度随着加入噻菌灵标准溶液体积的增加呈现先增加后下降的趋势。并且在加入 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液时的荧光值大于 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液的荧光值,因此选择 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液作为加标质量浓度。

2.3.5 萃取率试验

为检验是否完全萃取,对上述试验萃取后的水溶液再次重复上述的萃取操作,其他的依次操作,测定荧光值求得萃取率,结果如表 1。由表 1 可知,样品的萃取率在 94.6%~98.4%之间。

2.3.6 加标体积的确定

称取乳品样品,按照 1.3.1 步骤进行处理,分别移取 1.00 mL 样品液于 6 个 10 mL 具塞比色管中,依次分别加入 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 和 6.00 mL 的 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 噻

菌灵标准溶液,并用 0.1 mol/L 盐酸溶液的溶液定容。在最大激发波长 307 nm,最大发射波长 359 nm,灵敏度为 2 的条件下进行测定,按照式(1)、(2)计算乳品中噻菌灵的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)^[29]。由表 2 可知,在加标量为 3.00 mL、4.00 mL 时,样品中噻菌灵的质量浓度和国标法最接近,因此,本试验选择 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 噻菌灵标准溶液添加量 3.00 mL、4.00 mL 作为最佳加标量。

2.4 测定结果及精密度试验

按试验方法,在最合适的仪器工作条件下对样品中噻菌灵的相对荧光强度进行测定,分别利用标准曲线法和差异加标法对样品进行 6 次平行对照测定,通过检验没有可疑值后,然后由公式进行计算,测定结果和标准偏差

表 1 不同萃取次数下的萃取率($n=6$)

Table 1 Extraction yield under the different extraction times ($n=6$)

萃取次数	荧光值	萃取率/%
1	34.62	94.6
2	34.42	98.4
3	34.45	98.1
4	34.44	98.2
5	34.44	98.2

表 2 加标体积的确定($n=6$)Table 2 Determination of the addition of standard volume ($n=6$)

样品	加标量/mL	样品噻菌灵质量浓度/ $(\mu\text{g/mL})$	样品噻菌灵平均质量浓度/ $(\mu\text{g/mL})$
乳品	1.00、2.00	0.1345	0.1412
	2.00、3.00	0.1289	
	3.00、4.00	0.1598	
	4.00、5.00	0.1376	
	5.00、6.00	0.1454	

(S)、相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果见下表 3。由表 3 的结果可以看出测定结果的 RSD 均小于 1.0%, 表明该方法精密性较好, 并且可以得出标准曲线法和分子荧光差异加标法所测得结果差异较小, 因此可以认为分子荧光差异加标法适用于对乳品中噻菌灵的残留进行测定。

表 3 样品中噻菌灵的测定值

Table 3 Determination of thiabendazole in sample

	噻菌灵残留含量/ $(\mu\text{g/g})$	平均值/ $(\mu\text{g/g})$	$S/(\mu\text{g/g})$	RSDs/%
标准曲线法	0.1622、0.1616、 0.1608、0.1608、 0.1604、0.1620、	0.1621	0.0001	0.42
差异加标法	0.1596、0.1611、 0.1580、0.1589、 0.1600、0.1608、	0.1599	0.0012	0.75

2.5 检出限与定量限

对质量浓度为 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 的噻菌灵标准溶液分别进行 11 次平行试验测定, 由工作曲线方程获得结果, 按 3 倍 S/N 计算噻菌灵的最低检出限 0.0018 $\mu\text{g/mL}$, 按 10 倍 S/N 计算噻菌灵定量限 0.0018 $\mu\text{g/mL}$, 此方法低于 GB 23200.87—2016 规定的检出限, S 为样品测定结果的标准偏差^[30]。

2.6 加标回收率试验

准确移取经步骤 1.3.1 所处理的样品分析液 8.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 分别加入质量浓度为 0.15 $\mu\text{g/mL}$ 的噻菌灵标液 1.00、2.00、3.00、4.00 mL, 用 0.1 mol/L 盐酸溶液定容, 对以上溶液分别进行 6 次平行对照测定, 通过检验没有可疑值后, 计算加标回收率^[31]。样品加标回收率为 99.4%~106.7%, 符合 GB/T 27404—2008《试验室质量控制规范 食品理化检测》中的相关规定。

2.7 对照试验结果

通过比较分子荧光差异加标法、GB 23200.87—2016 的标准曲线法的平均值、标准偏差(S)、RSD、 F 检验和 t 检验的结果来判断这两种方法是否有显著差异, 两种方法的测定结果如表 4 所示。

表 4 对照试验测定结果

Table 4 Results of comparison test

样品	噻菌灵含量/ (mg/kg)	
	分子荧光差异加标法	GB 23200.87—2016 法
平均值	0.1599	0.1621
S	0.0012	0.0001
RSDs/%	0.75	0.42

由表 4 可知, 分子荧光差异加标法和 GB 23200.87—2016 法中的标准曲线法的平均值相差不大, 这两种方法的相对标准偏差均小于 1.0%。通过对测定结果进行 F 检验和 t 检验, 结果表明两种方法之间不存在显著性差异, 结论的置信度为 95%。

3 结论

将荧光分光光度法与差异加标法分析方法结合, 对乳品中噻菌灵残留的含量进行测定, 在最佳仪器工作条件下测定乳品中噻菌灵残留的含量为 0.1580~0.1611 mg/kg , 噻菌灵的检出限为 0.0018 $\mu\text{g/mL}$, 定量限为 0.0060 $\mu\text{g/mL}$, 测定的噻菌灵加标回收率为 99.4%~106.7%, 测定的 RSD 小于 1.0%。分子荧光差异加标法与 GB 23200.87—2016 对照, 通过 F 检验和 t 检验结果表明: 两种方法的相对标准偏差和平均值均不存在显著性差异。此方法具有灵敏度高、检出限低、受基质干扰影响小、荧光化学物质稳定、荧光强度高的特点。分子荧光差异加标法为检测乳品中噻菌灵的残留提供了一种新的分析技术。

参考文献

- [1] QIAN X, LEE PW, SONG C. Forward to the green pesticides via a basic research program [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(5): 2613–2623.
- [2] 杨丽芬, 杨忠平, 邵林, 等. QuEChERS-高效液相色谱法测定苹果中多菌灵和噻菌灵[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(7): 2257–2262.
YANG LF, YANG ZP, SHAO L, et al. Determination of carbendazim and probenazole in apple by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(7): 2257–2262.
- [3] 柴江波, 高中良, 张占萌, 等. 噻菌灵的合成工艺研究[J]. 化学试剂, 2016, 38(12): 1235–1238.
CHAI JB, GAO ZL, ZHANG ZM, et al. Synthesis of thiabendazole [J]. Chemical Reagents, 2016, 38(12): 1235–1238.
- [4] 李梅. 基于荧光光谱法的农药残留检测的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
LI M. The research of the pesticide residues based on fluorescent spectrometry [D]. Qinhaungdao: Yanshan University, 2015.
- [5] 林海丹, 林峰, 张美金, 等. 高效液相色谱法同时测定动物组织中 16 种苯并咪唑类药物残留[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 231–236.
LIN HD, LIN F, ZHANG MJ, et al. Simultaneous HPLC determination of 16 benzimidazoles residues in animal tissue [J]. Food Science, 2011, 32(2): 231–236.
- [6] 陈峰, 张宝锋, 何平, 等. 固相萃取/液相色谱-电喷雾串联质谱法测定水中噻菌灵[J]. 中国给水排水, 2021, 37(22): 109–112.
CHEN F, ZHANG BF, HE P, et al. Determination of thiabendazole in

- water by solid phase extraction/liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 7(22): 109–112.
- [7] SHEN Z, FAN Q, YU Q, *et al.* Facile detection of carbendazim in food using TLC-SERS on diatomite thin layer chromatography [J]. *Spectrochim Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 247: 119037.
- [8] TEJADA-CASADO C, MORENO-GONZALEZ D, LARA FJ. Determination of benzimidazoles in meat samples by capillary zone electrophoresis tandem mass spectrometry following dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1490: 212–219.
- [9] 钟秀娣. 食品中苯并咪唑类农药的快速荧光分析方法研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- ZHONG XT. Fluorescence approaches for rapid determination of benzimidazole fungicides in food [D]. Xiamen: Xiamen University, 2014.
- [10] 孙海博, 吴海龙, 陈安祺, 等. 三维荧光结合化学多维校正快速灵敏测定环境水样中的噻菌灵和双酚 A [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(8): 2511–2517.
- SUN HB, WU HL, CHEN ANQ, *et al.* Determination of thiabendazole and bisphenol A in environmental water samples using excitation-emission matrix fluorescence coupled with chemical multi-way calibration method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(8): 2511–2517.
- [11] TANG X, ZHANG Q, ZHANG Z, *et al.* Rapid on-site and quantitative paper-based immunoassay platform for concurrent determination of pesticide residues and mycotoxins [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1078: 142–150.
- [12] 曾艳兵, 严寒, 尹德凤, 等. 乳及乳制品中苯并咪唑类药物多残留检测方法的研究[J]. *农业质量标准*, 2010(4): 39–41.
- ZENG YB, YAN H, YIN DF, *et al.* Study on the detection method for multiple residues of benzimidazole drugs in milk and dairy products [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2010(4): 39–41.
- [13] 郭延萍, 刘永玲. 气相色谱质谱法测定土壤中 5 种苯并咪唑类的残留[J]. *中国测试*, 2021, 47(9): 82–86.
- GUO YP, LIU YL. Determination of five benzimidazole residues in soil by gas chromatography mass spectrometry [J]. *China Measurement & Test*, 2021, 47(9): 82–86.
- [14] 望秀丽, 付饶, 罗晶, 等. 气相色谱-质谱法测定食品接触用竹木制品中 4 种防腐剂的应用研究[J]. *中国口岸科学技术*, 2023, 5(6): 16–20.
- WANG XL, FU R, LUO J, *et al.* Determination of 4 antiseptics in bamboo and wooden food contact products by GC-MS [J]. *China Port Science and Technology*, 2023, 5(6): 16–20.
- [15] 周冰, 安国荣, 朱琳, 等. LC-MS/MS 法检测樱桃和土壤中抗灰霉病农药残留[J]. *中国测试*, 2022, 48(2): 80–85.
- ZHOU B, AN GR, ZHU L, *et al.* Determination of insecticides against *Botrytis cinerea* in cherry and soil using LC-MS/MS method [J]. *China Measurement & Test*, 2022, 48(2): 80–85.
- [16] 尤晓亭, 胡静, 张东东, 等. 基于复合功能单体噻菌灵印迹传感器的制备及应用[J]. *食品与机械*, 2023, 39(3): 55–60, 232.
- YOU XT, HU J, ZHANG DD, *et al.* Preparation and application of thiabendazole molecularly imprinted sensor based on composite functional monomers [J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(3): 55–60, 232.
- [17] 张静茹, 唐志兵, 宋吉哲, 等. 噻菌灵分子的表面增强拉曼光谱的理论研究[J]. *光散射学报*, 2022, 34(4): 316–321.
- ZHANG JR, TANG ZB, SONG JZ, *et al.* Density functional theory study on surface enhanced Raman spectra of thiamethol [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2022, 34(4): 316–321.
- [18] 潘海辉. 基于表面增强拉曼光谱技术的柑橘中噻菌灵残留快速检测方法研究及系统开发[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
- PAN HH. Study on rapid detection method and system development of thiabendazole residues in citrus based on surface-enhanced Raman spectroscopy [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.
- [19] SU D, LI H, YAN X, *et al.* Biosensors based on fluorescence carbon nanomaterials for detection of pesticides [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 134: 116126.
- [20] XIA X, DONG Y, LUO P, *et al.* Determination of benzimidazole residues in bovine milk by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B Analytical*, 2010, 878(30): 3174–3180.
- [21] TAKEBA K, FUJINUMA K, SAKAMOTO M, *et al.* Simultaneous determination of trichlorobenzene and its sulphoxide and sulphone metabolites in bovine milk by high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 882(1/2): 99–107.
- [22] XIAO X, HU S, LAI X, *et al.* Developmental trend of immunoassays for monitoring hazards in food samples: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 111: 68–88.
- [23] 高向阳, 张娜, 郭楠楠, 等. 分子荧光差异加标法快速测定蛋黄中 VB2 的含量[J]. *食品科学*, 2017, 38(20): 318–321.
- GAO XY, ZHANG N, GUO NN, *et al.* Rapid determination of VB2 in egg yolk by molecular fluorescence differential addition method [J]. *Food Science*, 2017, 38(20): 318–321.
- [24] 曹静. 基于植物酯酶与荧光分析的农药残留快速检测方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- CAO J. Study on rapid detection method of pesticide residues based on plant esterase and fluorescence analysis [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.
- [25] 陈伟, 朱盈蕊, 刘红彦, 等. 苯并咪唑类杀菌剂残留分析方法研究进展[J]. *浙江农业科学*, 2011(3): 623–629.
- CHEN W, ZHU YR, LIU HY, *et al.* Research progress on residual analysis methods of benzimidazole fungicides [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2011(3): 623–629.
- [26] 张艳. 农药残留分析中不同提取溶剂的评价[J]. *甘肃农业科技*, 2006(9): 28–29.
- ZHANG Y. Evaluation different extraction solvent in analysis of pesticide residues [J]. *Gansu Agricultural Science and Technology*, 2006(9): 28–29.
- [27] 陈丽霞, 许丽建. 动物源食品中噻菌灵残留分析的净化方法比较[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(24): 218–223.
- CHEN LX, XU LJ. Comparison of purification method for the determination of thiabendazole residues in foods of animal origin [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(24): 218–223.
- [28] 高向阳. 新编仪器分析(第五版)[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- GAO XY. *New instrument analysis (Fifth edition)* [M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [29] 高向阳, 李欣. 分子荧光差异加标法快速测定饲料中的色氨酸和酪氨酸[J]. *饲料研究*, 2020(2): 60–63.
- GAO XY, LI X. Determination of tryptophan and tyrosine in feed by molecular fluorescence with adding differences standard solutions method [J]. *Feed Research*, 2020(2): 60–63.
- [30] 高向阳. 原子荧光双标准夹心法快速测定食品中的汞[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 535–539.
- GAO XY. Rapid determination of mercury in food by atomic fluorescence with double standard sandwich method [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(2): 535–539.
- [31] 郑靛. 动物源性食品中苯并咪唑类兽药残留检测技术与应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2019.
- ZHENG L. Development and application of method for determination of benzimidazole residues in animal-derived foods [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2019.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)