

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250122004

引用格式: 于文江, 郑红, 王骏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中五氯酚残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 168-178.

YU WJ, ZHENG H, WANG J, *et al.* Determination of pentachlorophenol residues in animal derived food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 168-178. (in Chinese with English abstract).

# 超高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中五氯酚残留

于文江<sup>1,2,3</sup>, 郑红<sup>1,2,3</sup>, 王骏<sup>1,2,3</sup>, 宿书芳<sup>1,2,3</sup>, 薛霞<sup>1,2,3</sup>,  
尹丽丽<sup>1,2,3\*</sup>, 刘艳明<sup>1,2,3\*</sup>

[1. 山东省食品药品检验研究院, 济南 250100; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(肉及肉制品监管技术), 济南 250100; 3. 产业技术基础公共服务平台, 济南 250100]

**摘要:** **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法检测各类动物源性食品中五氯酚残留的方法。**方法** 采用三乙胺-乙腈水提取、混合阴离子交换柱净化, 经超高效液相色谱-串联质谱仪检测。研究提取、净化、氮吹、过滤、色谱-质谱分离分析及定性定量等关键控制点, 通过优化提取溶剂的比例、去除氮吹浓缩过程, 最终建立适用于肌肉(猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉)、肝脏(猪肝、牛肝、羊肝、鸡肝)、肾脏(猪肾、牛肾、羊肾、鸡肾)、鱼、虾、蟹、贝类、禽蛋(鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋)、牛奶及奶粉中五氯酚残留量的测定方法。**结果** 五氯酚在 0.2~8.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好( $r^2>0.99$ ), 检出限( $S/N\geq 3$ )为 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限(limits of quantification, LOQ) ( $S/N\geq 10$ )为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同基质在 LOQ、2LOQ 和 10LOQ 加标水平的回收率均在 64.5%~119.0%, 批内、批间相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 15%。**结论** 方法操作简单、准确度高、适用性好, 可满足不同动物性食品中五氯酚残留量的检测。

**关键词:** 五氯酚; 混合型强阴离子交换固相萃取柱; 超高效液相色谱-串联质谱法; 动物源性食品

## Determination of pentachlorophenol residues in animal derived food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YU Wen-Jiang<sup>1,2,3</sup>, ZHENG Hong<sup>1,2,3</sup>, WANG Jun<sup>1,2,3</sup>, SU Shu-Fang<sup>1,2,3</sup>, XUE Xia<sup>1,2,3</sup>,  
YIN Li-Li<sup>1,2,3\*</sup>, LIU Yan-Ming<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Shandong Institute for Food and Drug Control, Ji'nan 250100, China; 2. Key Laboratory of Supervising Technology for Meat and Meat Products, State Administration for Market Regulation, Ji'nan 250100, China; 3. Industrial Technology Foundation Public Service Platform, Ji'nan 250100, China)

收稿日期: 2025-01-22

基金项目: 肉及肉制品中消毒剂及消毒副产物的残留检测关键技术研究项目(SDNMPAFZLS202502)

第一作者: 于文江(1985—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测与风险分析。E-mail: yuwenjiang86@163.com

\*通信作者: 尹丽丽(1987—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析及风险预警。E-mail: yinli\_li@126.com

刘艳明(1981—), 女, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析及风险预警。E-mail: msymliu@163.com

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of pentachlorophenol residues in various animal derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Triethylamine acetonitrile water extraction and mixed anion exchange column purification were used, and detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer. This article had discussed in detail the key control points such as extraction, purification, nitrogen blowing, filtration, chromatographic-mass spectrometric separation, analysis, and qualitative and quantitative determination. The improved method optimized the proportion of extraction solvents and removed the nitrogen blowing and concentration process. Eventually, a determination method applicable to the residual amounts of pentachlorophenolic acid in muscles (pork, beef, mutton, chicken), livers (pig liver, beef liver, sheep liver, chicken liver), kidneys (pig kidney, beef kidney, sheep kidney, chicken kidney), fish, shrimp, crabs, shellfish, poultry eggs (chicken eggs, duck eggs, goose eggs, quail eggs), milk and milk powder was established. **Results** The pentachlorophenol were linear in the range of 0.2–8.0 ng/mL with correlation coefficients ( $r^2$ ) higher than 0.99. The limits of detection ( $S/N \geq 3$ ) were 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the limits of quantitation ( $S/N \geq 10$ ) were 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The recovery rates of different matrices at LOQ, 2LOQ and 10LOQ spiked levels were all between 64.5% and 119.0%, with intra and inter assay relative standard deviation (RSD) less than 15%. **Conclusion** The method is simple to operate, highly accurate, and has good applicability, which can meet the detection of pentachlorophenol residues in different animal derived foods.

**KEY WORDS:** pentachlorophenol; mixed anion exchange solid phase extraction column; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; animal derived food

## 0 引言

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)是一种氯化苯酚有机物,属于高毒性的有机氯农药,具有广谱生物杀伤性,曾被广泛用作杀虫剂、杀菌剂、除草剂等。PCP 具有高含氯量和芳香族环结构,导致其化学性质稳定、亲脂性强,且不易降解,并可通过空气、水体、土壤等迁移至动物体内(畜禽、鱼、虾、蟹)及其副产品(蛋、奶)和加工产品中,人体通过接触受污染的空气、水体以及食用受污染的食物导致摄入 PCP。PCP 可通过抑制代谢过程中的氧化磷酸化作用,引起急性或慢性中毒,干扰人体内分泌功能和生长发育,甚至影响人体生殖遗传及致癌<sup>[1-3]</sup>。2017 年 10 月 27 日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考,PCP 被列为 I 类致癌物<sup>[4]</sup>。“中华人民共和国农业农村部公告第 250 号”规定,所有动物源食品中禁止使用五氯酚及其钠盐(五氯酚酸钠)。据实验室数据及报道发现,水产及肉类食品中 PCP 检出情况时有发生<sup>[5-8]</sup>,因此,动物源性食品中五氯酚酸钠的残留检测已列为我国食品安全监督抽检重点项目。

目前 PCP 的检测方法主要有气相色谱法<sup>[9-13]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[14-19]</sup>、高效液相色谱法<sup>[20-23]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[24-29]</sup>、同位素稀释及高分辨质谱法<sup>[30-35]</sup>,主要研究集中在液相色谱-串联质谱法。现行 GB 23200.92—2016

《食品安全国家标准 动物源性食品中五氯酚残留量的测定 液相色谱-质谱法》采用液相色谱-串联质谱法进行检测,该方法具有定性准确、灵敏度高等优点,但是在实验过程中发现一些按标准要求无法满足或效果不理想的情况,现做如下总结:(1)标准规定适用范围问题:食品基质覆盖范围窄,只包括猪肝、猪肾、猪肉、牛奶、鱼肉、虾、蟹 7 种基质,其他食品只能参照执行,基质不包含牛、羊、鸡、鸭等畜禽肉及其副产品、奶粉等乳制品,也未涉及禽蛋类产品,导致许多食品基质中 PCP 的检验无检验依据,只能作为监测项目;(2)前处理条件适用性问题:部分食品基质(鸡蛋等)上柱易堵塞,氮吹浓缩难控制(氮吹浓缩至 1 mL),特别是当样品批量大时,难以实现;(3)前处理方法准确性问题:采用现行前处理条件测试牛肉、鸡肉、鸡蛋等多种样品,回收率均低于 50%,且无法达到现行定量限;(4)仪器分离条件适用性问题:采用标准规定流动相条件,部分基质干扰较严重,无法准确定量。

受农业农村部农产品质量安全监管司委托,针对上述 GB 23200.92—2016 存在的问题进行了修订研究。本研究通过扩充方法的适用范围、优化标准的前处理方法和仪器分离分析技术,建立了一套适用范围广、净化效果好、回收率佳、灵敏度高的动物性食品中 PCP 残留量的检测方法,为检验检测机构及企业提供了完善且实用的检测方法,为市场监管部门更精准地把控食品安全风险提供了依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

实验用 28 种食品基质(均为市售)。

五氯酚酸钠( $C_6Cl_5NaO$ , CAS 号: 131-52-2)(纯度 $\geq 95\%$ , 天津阿尔塔科技有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 三乙胺(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲酸、氨水、乙酸铵(色谱纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

AB SCIEX LC-20A 超高效液相色谱仪、AB SCIEX 6500 串联四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); AB204-S 型电子天平(精度 0.1 mg)、ME2002T 型电子天平(精度 10 mg)(瑞士 Mettler Toledo 公司); SB-800DTD 型超声波清洗器(中国宁波新芝生物科技股份有限公司); 3-18K 型冷冻离心机(德国 Sigma 公司); Milli-Q 超纯水制备器(美国 MILLIPORE 公司); MS3 涡旋混合器(德国 IKA 公司);  $C_{18}$  色谱柱(75 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu$ m)、混合型强阴离子交换固相萃取柱(60 mg/3 mL)(美国 Waters 公司); 疏水性 PTFE 针式滤器、亲水性聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)针式滤器、有机相尼龙针式滤器、水相针式滤器(聚醚砜)(上海安谱实验科技有限公司); 混合纤维素针式滤器(mixed cellulose magnetic, MCM)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液的配制

标准储备液: 称量五氯酚酸钠标准品适量(相当于有效成分 10 mg), 精密称定, 用甲醇溶解并定容至 10 mL 棕色容量瓶中, 混匀, 配成质量浓度为 1 mg/mL 标准储备液,  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  保存, 有效期 12 个月。

标准中间液: 准确量取 0.1 mL 标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 混匀, 配制成质量浓度为 10  $\mu$ g/mL 的标准中间溶液,  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  保存, 有效期 6 个月。

标准工作液: 准确量取 1 mL 标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 混匀, 配制成质量浓度为 0.1  $\mu$ g/mL 的标准工作溶液, 现用现配。

基质匹配空白溶液: 称取空白试样, 按与试样相同的处理方法, 制备基质匹配空白溶液。

基质匹配标准工作溶液: 分别移取适量标准工作液, 用基质匹配空白溶液稀释成质量浓度为 0.2、0.4、0.8、2.0、4.0、8.0 ng/mL 的系列基质匹配标准工作液, 微孔滤膜过滤后, 供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。以峰面积为纵坐标( $Y$ ), 基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标( $X$ , ng/mL), 绘制基质匹配标准曲线, 得到回归方程和相关系数。

#### 1.3.2 样品前处理

(1)肌肉、肝脏、肾脏、鱼、虾、蟹、贝类

提取: 称取试样 2 g(准确至 0.01 g), 置于 50 mL 离心

管中, 加入一颗磁质子, 然后加入 6 mL 5%三乙胺的乙腈水溶液(80:20,  $V:V$ ), 涡旋混匀 1 min, 超声提取 15 min, 8000 r/min 离心 3 min, 收集上清液于另一 15 mL 离心管中。离心后的残渣用上述提取液重复提取一次, 合并上清液, 混匀后, 以 10000 r/min 离心 3 min, 待净化。

净化: 依次用 3 mL 甲醇、3 mL 水活化混合阴离子交换柱。将上述待净化溶液以不高于 1 mL/min 的流速全部通过固相萃取柱, 弃去流出液, 依次用 3 mL 5%氨水溶液、3 mL 甲醇、3 mL 2%甲酸甲醇水(1:1,  $V:V$ )溶液淋洗, 弃去流出液, 抽干。以 4 mL 4%甲酸甲醇溶液洗脱至具塞刻度管中, 用 4%甲酸甲醇溶液定容至 5 mL, 涡旋混匀, 0.22  $\mu$ m PTFE 微孔滤膜过滤, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

#### (2)奶粉、牛奶和禽蛋

将奶粉与水以 1:8(质量比)混合均匀后, 按牛奶处理。称取牛奶或禽蛋试样 2 g(准确至 0.01 g), 置于 50 mL 离心管中, 加入一颗磁质子(牛奶无需加磁质子), 然后加 6 mL 5%三乙胺的乙腈水溶液(90:10,  $V:V$ ), 涡旋混匀 1 min, 超声提取 15 min, 10000 r/min 离心 3 min, 收集上清液于另一 15 mL 离心管中。离心后的残渣用 6 mL 上述提取液重复提取一次, 合并上清液, 混匀后, 以 10000 r/min 离心 3 min。待净化, 净化过程同 1.3.2(1)。

#### 1.3.3 色谱条件

##### (1)液相色谱条件

色谱柱:  $C_{18}$  色谱柱(75 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu$ m), 或性能相当者; 流动相: A 为含 0.1%甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵溶液, B 为乙腈, 梯度洗脱条件见表 1; 流速: 0.3 mL/min; 柱温:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; 进样量: 5  $\mu$ L。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Conditions of gradient elution

时间/min	A/%	B/%
0.00	80	20
1.00	80	20
3.00	30	70
5.00	30	70
5.10	0	100
7.00	0	100
7.10	80	20
9.00	80	20

##### (2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electric spray ion source, ESI); 检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 扫描方式: 负离子扫描; 电喷雾电压: 4500 V; 雾化气压力: 55 psi; 气帘气压力: 40 psi; 辅助气压力: 55 psi; 碰撞气压力: 8 psi; 离子源温度:  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ; 两个四极杆均采用单位质量分辨。

## 1.4 数据处理

实验重复 5 次测定, 数据采用仪器配套的分析软件对目标物进行定性、定量分析和线性方程的计算, 采用内标法定量。回收率和平行测试 5 次的相对标准偏差的计算均使用金山 WPS 表格(2019 版)进行数据整理及分析, 并分别使用 WPS 文字和 WPS 表格进行表格和图表的绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件优化

#### 2.1.1 质谱条件优化

考虑响应丰度和抗干扰能力, 及满足 4 个识别点的确证要求, 选择  $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$  两种同位素组成一系列  $m/z$  质谱峰, 即:  $m/z$  262.6、264.6、266.6、268.6 作为定性定量离子对, 见图 1A。 $\text{PCP}$  含有酚羟基, 需采用负离子模式扫描 (ESI<sup>-</sup>), 一级质谱扫描发现  $m/z$  262.8、264.8、266.8、268.8 天然同位素离子丰度较高, 见图 1B。因其结构稳定, 二级质谱高能打碎只产生  $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$  两种同位素碎片, 但与母离子丰度相比较低, 见图 2。因  $m/z$  262.8 响应较高且无干扰, 选择定量离子。在 MRM 模式下优化去簇电压、碰撞能量、碰撞室出口电压, 然后联机超高效液相色谱仪, 在流动注射分析下优化碰撞气压力、雾化气压力、辅助气压力、气帘气压力、喷雾电压、离子源温度等质谱参数。优化后的质谱参数见表 2。

#### 2.1.2 液相色谱流动相优化

甲醇易在梯度变化时导致基线波动较大, 本研究选择用乙腈代替甲醇, 首先以 5 mmol/L 醋酸铵-乙腈为流动相测试不同基质的适应性, 发现大闸蟹试样在  $m/z$  264.8 离子的色谱图中目标物附近有较大的干扰峰, 若柱效稍有下降, 会严重影响定量结果;  $m/z$  268.8 离子的色谱图中目标物与干扰峰完全重合, 见图 3。改变梯度条件和色谱柱长度均未能使干扰峰与目标物完全分离。为改善分离效果, 以 5 mmol/L 乙酸铵(0.1%甲酸)-乙腈为流动相进行实验, 加入甲酸后  $\text{PCP}$  保留特性增强, 通过优化梯度条件后分离效果明显改善, 见图 4。故最终选择 5 mmol/L 乙酸铵(0.1%甲酸)-乙腈作为最终的流动相, 优化的流动相条件如表 1 所示。

### 2.2 前处理方法考察

#### 2.2.1 提取剂的考察

$\text{PCP}$  属于酸性化合物, 其  $\text{pKa}$  约为 5, 在  $\text{pH}$  高于  $\text{pKa}$  至少两个单位的溶液下(碱性条件下)呈离子态, 更易溶于水。在  $\text{pH}$  低于  $\text{pKa}$  至少两个单位的溶液下(酸性条件下)呈分子状态, 更易溶于有机溶剂。查阅相关文献[18]发现,  $\text{PCP}$  在碱性条件下提取效率高于酸性条件下提取效率, 又因动物性食品富含脂肪、蛋白质等物质, 乙腈沉淀蛋白的效果优于甲醇等溶剂, 故本研究以 GB 23200.29—2016 中采用的 5%的三乙胺乙腈水溶液(70:30, V:V)为基础, 设计提取优化方案。

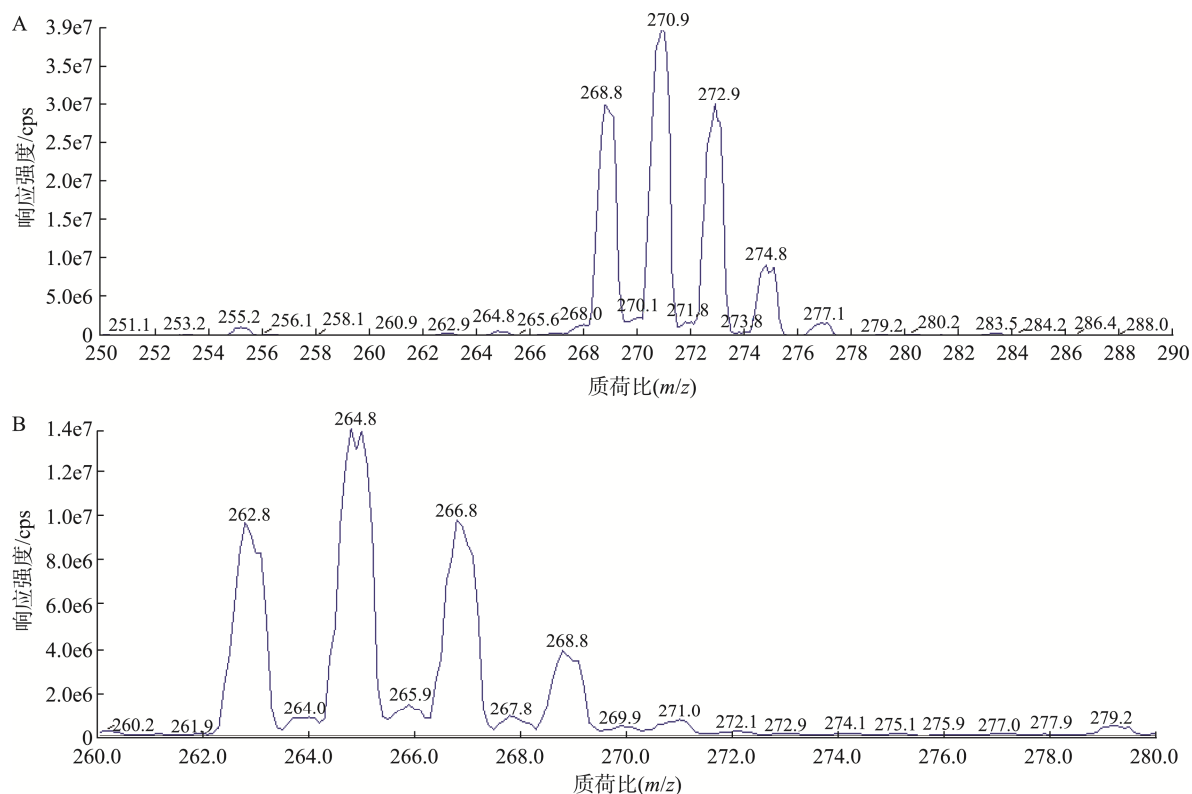


图 1  $^{13}\text{C}_6$ -PCP (A)和  $\text{PCP}$  (B)一级扫描谱图

Fig.1 First order scanning spectra of  $^{13}\text{C}_6$ -PCP (A) and  $\text{PCP}$  (B)

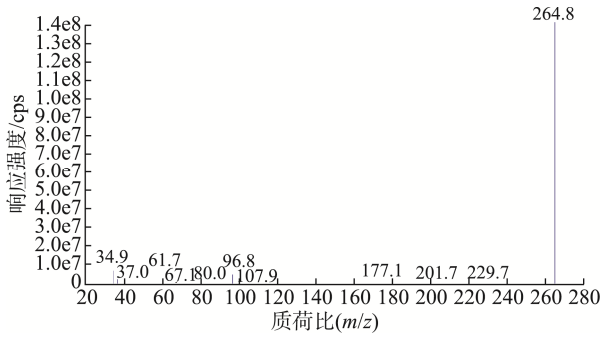


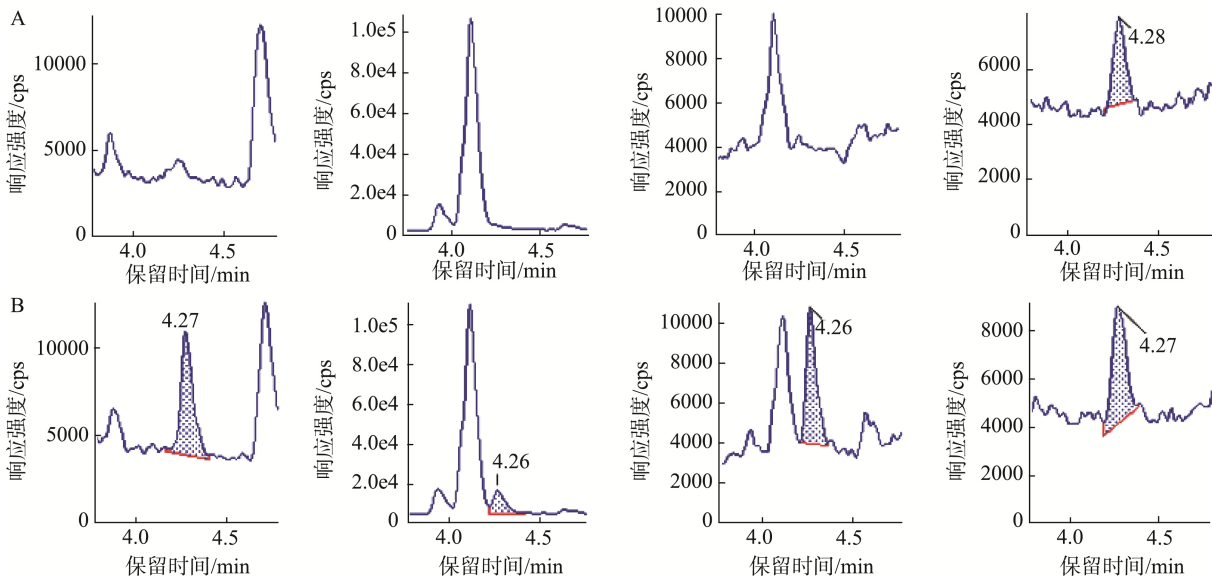
图 2 在 30 eV 下 PCP (264.8) 的二级裂解谱图

Fig.2 Secondary fragmentation spectrum of PCP (264.8) at 30 eV

表 2 PCP 的监测离子对、驻留时间、碎裂电压和碰撞能量  
Table 2 Monitor ion pair, dwell time, fragmentor voltage and collision energy of PCP

化合物	检测离子对 (m/z)	去簇电压 /V	驻留时间 /ms	碰撞能量 /eV
五氯酚酸	262.8*>262.8	-90	120	-10
	264.8>264.8	-90	120	-10
	266.8>266.8	-90	120	-10
	268.8>268.8	-90	120	-10

注: \*为定量离子。



注: A. 空白大闸蟹; B. 定量限大闸蟹, 图 4 同。

图 3 流动相为 5 mmol/L 醋酸铵-乙腈下 PCP 4 对离子对的的 MRM 图

Fig.3 MRM diagrams of 4 ion pairs of PCP in a mobile phase of 5 mmol/L ammonium acetate-acetonitrile

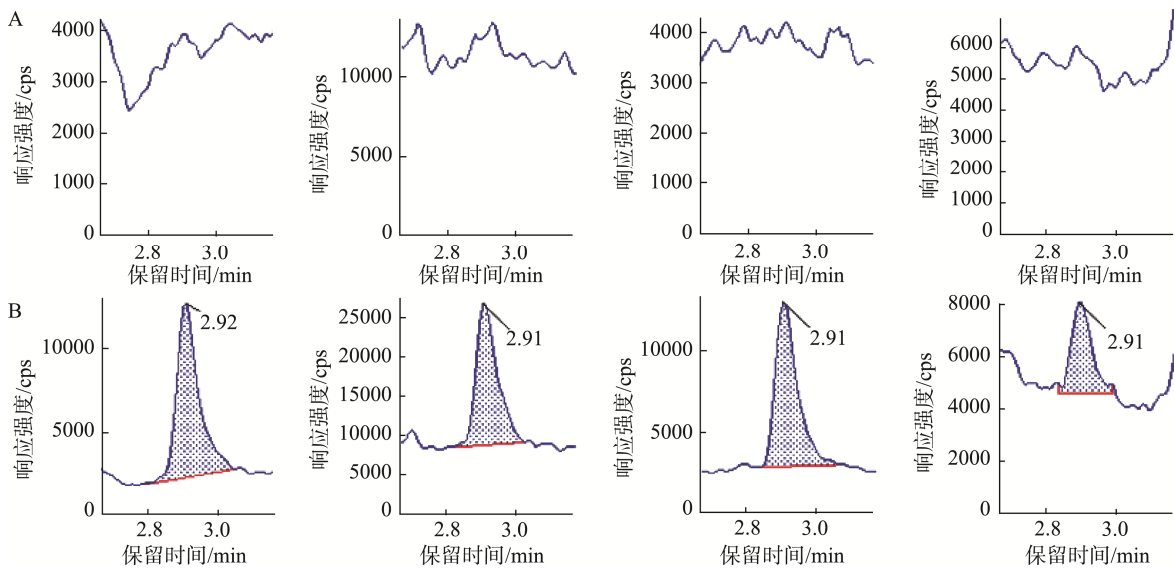


图 4 流动相为 5 mmol/L 乙酸铵(0.1%甲酸)-乙腈下 PCP 4 对离子对的的 MRM 图

Fig.4 MRM diagrams of 4 ion pairs of PCP in a mobile phase of 5 mmol/L ammonium acetate (0.1% formic acid)-acetonitrile

### (1)乙腈水比例的优化

由于动物性食品含水量的区别, 针对猪肉、纯牛奶、酸奶和鸡蛋 4 种基质, 本研究在 5%三乙胺浓度比例不变的情况下, 以不同比例的乙腈水为研究对象, 考察不同动物性食品基质的提取回收率和精密度的同时, 还增加了对浑浊程度和基质分散程度的考察, 以提高净化步骤的操作效率和回收率, 考察结果见表 3。当以乙腈水(70:30, V:V)为提取溶剂时, 因纯牛奶和鸡蛋本身含水量较大, 浑浊程度较高, 导致堵塞固相萃取柱; 当乙腈含量达到 80%时, 因酸奶较黏稠变得澄清, 但纯牛奶和鸡蛋仍然较浑浊, 采用 Waters 品牌的强阴离子交换柱(MAX)时, 上样速度较慢, 影响实验效率; 当乙腈含量达到 90%时, 纯牛奶、酸奶和鸡蛋不仅回收率和精密度较好, 澄清度和分散程度也达到最佳, 但此时对于猪肉基质, 分散程度较差。综合考虑, 纯牛奶和鸡蛋样品采用 5%三乙胺的乙腈水(90:10, V:V)作为提取剂, 其他动物性食品采用 5%三乙胺的乙腈水(80:20, V:V)作为提取剂。

### (2)奶粉提取条件的优化

针对奶粉基质, 当称取 2 g 试样时, 尝试采用不同比例的 6 mL 的乙腈水(70:30、80:20、90:10, V:V)提取, 由于提取溶剂的含水量无法使奶粉分散好, 均有结块现象, 故尝试将奶粉与水按照 1:8 的质量比溶解后, 再采用牛奶的

提取方式进行操作, 效果良好。

### 2.2.2 净化过程优化

依据 PCP 在碱性条件下成离子状态, 在键合季铵基的强阴离子交换柱上能够有效保留, 与 PRIME HLB 和 QuECHERS 净化方式相比, 特异性更强, 更适合复杂的动物性食品基质。

#### (1)上样溶液 pH 的考察

因强阴离子交换柱的原理要求上样溶液需为离子状态, 目标物才能被小柱吸附, 依据 PCP 的 pKa 约为 5, 在 pH 高于 pKa 至少两个单位的溶液下呈离子态, 故 pH 至少为 7, 以发酵乳为研究对象, 测定加入提取剂前后 pH 由 4.4 提升到 10 以上, 满足  $pH > pK_a + 2$  的要求, 上样过程不需要重复调节 pH。

#### (2)洗脱条件的优化

依据 PCP 的 pKa 接近 5, 需满足  $pH < pK_a - 2$  的要求, 即 pH 至少为 3, 才可将目标物从小柱上洗脱下来。本研究采用 4 mL 不同酸度的甲酸甲醇(0.1%甲酸甲醇、1%甲酸甲醇、2%甲酸甲醇、4%甲酸甲醇、8%甲酸甲醇、10%甲酸甲醇)进行洗脱实验(洗脱后直接上机测定), 发现当甲酸含量在 1%以上时, 回收率都在 90%以上, 经测定 1%甲酸甲醇的 pH 约 2.3, 即满足要求。由于甲酸溶液易挥发, 为保证洗脱效率, 最终采用 4%甲酸甲醇作为洗脱液, 且现用现配。

表 3 不同比例的乙腈水对猪肉、纯牛奶、酸奶和鸡蛋的提取效率的影响

Table 3 Effects of different proportions of acetonitrile water on the extraction efficiency of pork, pure milk, yogurt and eggs

基质	项目	乙腈水 (70:30, V:V)	乙腈水 (80:20, V:V)	乙腈水 (90:10, V:V)	乙腈 (100%)
猪肉	回收率/%	85.8	93.8	92.1	90.1
	精密度/%	4.32	8.41	6.84	7.91
	澄清度	澄清	澄清	澄清	澄清
	分散程度	分散好	分散好	分散较差	分散不好
纯牛奶	回收率/%	-	78.0	96.6	87.0
	精密度/%	-	4.23	2.03	3.12
	澄清度	特浑浊	浑浊	澄清	澄清
	分散程度	分散好	分散好	分散好	分散好
酸奶 (安慕希)	回收率/%	-	97.0	99.0	89.0
	精密度/%	-	3.21	4.15	10.00
	澄清度	特浑浊	澄清	澄清	澄清
	分散程度	分散好	分散好	分散好	分散不好
鸡蛋	回收率/%	88.1	77.8	86.4	88.5
	精密度/%	20.40	6.41	1.96	7.70
	澄清度	特浑浊	浑浊	澄清	澄清
	分散程度	分散好	分散好	分散好	分散不好

注: -表示无数据。

### 2.2.3 氮吹过程考察

本研究以 4 mL 的 4%甲酸甲醇溶液为待氮吹溶液和定容溶液,在氮吹前后的溶液中等量加入 PCP 标准物质,控制温度 40 °C,考察不同程度氮吹下的浓缩回收率,此过程不经滤膜过滤,结果见表 4。发现氮吹干时,损失严重,回收率在 20%以下,且精密度差(47%);氮吹至近干时,平均回收率在 70%以上,但发现精密度仍较差;氮吹至约 1 mL 耗时且难控制。故本研究最终省略氮吹富集过程(灵敏度可达标)。

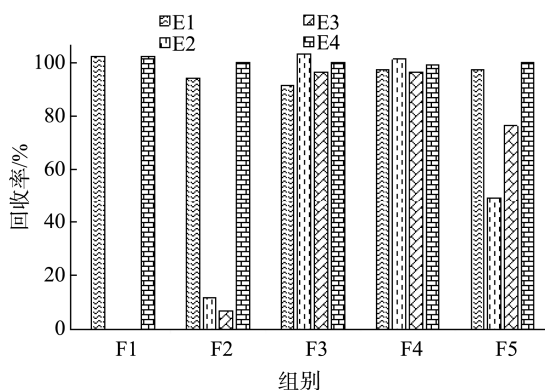
表 4 不同氮吹程度下的回收率、精密度和所需时间  
Table 4 Recovery rates, precisions and required times under different nitrogen blowing levels

氮吹程度	平均回收率/%	精密度/%	时间/min
氮吹至 1 mL	106	7	20
吹至近干	75	21	40
吹干	15	47	60

### 2.2.4 滤膜的考察

由于高速离心仅能去除大部分固体颗粒,胶体状的杂质难以去除,又因超高效液相色谱柱填料孔径较小,细小颗粒物容易造成色谱柱堵塞,故过滤尤其重要。但需考察滤膜对目标化合物有无吸附作用。

本研究选取 4 种稀释溶剂和 5 种常见材质的滤膜,根据过滤前后 PCP 的峰面积比值,计算其损失情况,结果见图 5。当稀释溶剂中含有水(4%甲酸甲醇/水或甲醇/水)时,疏水性 PTFE 膜阻力较大,这是因为疏水膜在与水接触时,表面张力起作用,将水从空隙中去除。有机相尼龙膜对目标物有严重吸附,回收率不到 20%,聚醚砜膜对目标物也有吸附(50%和 77%)。只有亲水性 PTFE 和 MCM 膜可行,回收率接近 100%。当稀释溶剂为纯有机溶剂(4%甲酸甲醇和甲醇)时,5 种材质的滤膜回收率都较好,但 MCM 膜被穿透,失去过滤作用。总述,亲水性 PTFE、MCM 和聚醚砜针



注: E1. 4%甲酸甲醇; E2. 4%甲酸甲醇:水=1:1; E3. 甲醇:水=1:1; E4. 甲醇; F1. 疏水性 PTFE 膜; F2. 有机相尼龙膜; F3. 亲水性 PTFE 膜; F4. MCM 膜; F5. 水相膜(聚醚砜)。

图 5 不同溶剂配制的 PCP 在不同滤膜下的回收率

Fig.5 Recovery rates of PCP prepared with different solvents under different filter membranes

式滤器的回收率在考察的 4 种溶剂下 PCP 的回收率都很好,适用性更强。本研究最终采用 4%甲酸甲醇为上机溶液,故可选择亲水性 PTFE 滤膜、MCM 和聚醚砜膜。

### 2.3 基质效应评价

基质效应(matrix effect, ME)来源于基质中不易挥发的共洗脱成分与目标分析物在喷雾液滴转移到气态离子过程发生竞争,ME 表现为离子抑制或离子增强,大大影响了检测结果的准确性。它是质谱分析中影响分析方法灵敏度和准确度等的关键因素。

本研究采用相对响应值法研究不同动物性食品对 PCP 的 ME,根据公式  $ME = A_m/A_s$  进行量化评估,其中  $A_m$  表示基质标准溶液中目标物的峰面积,  $A_s$  表示同浓度溶剂标物的峰面积。当  $ME < 100\%$  时,为基质抑制效应;当  $ME > 100\%$  时,为基质增强效应。当  $80\% \leq ME \leq 120\%$  为弱 ME,无需采取补偿措施。以阴性肌肉、肝、肾、蛋、奶、鱼、虾、蟹、贝类等 28 种基质作为代表,按优化后的样品处理方法,制备基质空白溶液,并用其稀释标准工作溶液,配制得到质量浓度为 4 ng/mL 基质标准溶液,结果见图 6。

由图 6 可以看出,在选取的 28 种基质中,经前处理净化后,PCP 在大部分基质中的 ME 在 80%~120%之间,但在猪、牛、羊、鸡的肝脏、肾脏中仍呈较强的基质增强作用。肝脏、肾脏中富含的磷脂、代谢产物、生物活性物质等是产生基质增强的重要因素。由于不同品牌仪器的离子源结构不同,导致 ME 会有差异,为保证定量结果的准确性,仍需对 PCP 在所有基质中的 ME 进行校正。

### 2.4 定量方式的选择

为弥补 ME 和避免烦琐的基质标准曲线配制过程,首先尝试采用内标定量方式,目前商品化的 PCP 内标只有  $^{13}C_6$ -PCP,通过母离子扫描发现目标物和内标共有  $m/z$  268.8,见图 1,故若采用内标定量方式,需重新选择 MRM 离子对,但因  $^{35}Cl$  和  $^{37}Cl$  两种同位素碎片的响应值比其母离子低 10 倍,若选择这两个碎片,需将洗脱液浓缩,增加其响应值。同时发现某些品牌仪器响应值欠佳,导致结果波动较大,因此最终仍选择基质匹配标准曲线来补偿 ME。

### 2.5 方法学考察

#### 2.5.1 标准曲线与线性范围

将基质混合标准溶液依次注入液相色谱-串联质谱仪测定,获得标准溶液的质量色谱图。以定量离子对的色谱峰面积为纵坐标(Y),以标准工作溶液的质量浓度为横坐标(X, ng/mL),绘制标准曲线,得到线性回归方程,不同基质中 PCP 的基质标准曲线及线性范围见表 5。在 0.2~0.8 ng/mL 范围内,各基质的 PCP 基质标准曲线灵敏度较高、线性良好,相关系数均大于 0.99。

#### 2.5.2 检出限与定量限

采用空白样品加标,以 3 倍信噪比确定方法的检出限(limits of detection, LOD),以能准确定量的浓度最低点确

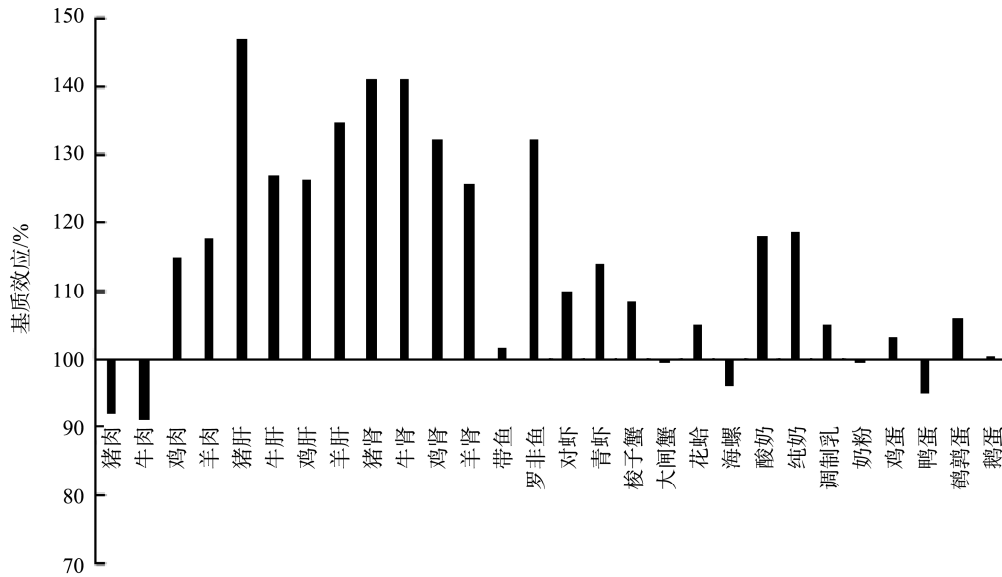


图 6 不同基质的 ME 比较

Fig.6 Comparison of ME of different matrices

表 5 不同基质中 PCP 的线性范围、回归方程和相关系数

Table 5 Linear range, regression equation and correlation coefficient of PCP in different matrices

序号	基质名称	线性范围/(ng/mL)	线性方程	相关系数( $r^2$ )
1	猪肉	0.2~8.0	$Y=270621X+31726.4$	0.99794
2	牛肉	0.2~8.0	$Y=178866X-282.70760$	0.99907
3	羊肉	0.2~8.0	$Y=200958X+7293.76272$	0.99986
4	鸡肉	0.2~8.0	$Y=211033X+19828.18163$	0.99971
5	猪肝	0.2~8.0	$Y=298040X+134788$	0.99973
6	牛肝	0.2~8.0	$Y=250636X+14407.63892$	0.99993
7	羊肝	0.2~8.0	$Y=330565X+6558.54703$	0.99942
8	鸡肝	0.2~8.0	$Y=215598X+4596.12794$	0.99988
9	猪肾	0.2~8.0	$Y=308497X+6646.13658$	0.99935
10	牛肾	0.2~8.0	$Y=284842X-564.12599$	0.99963
11	羊肾	0.2~8.0	$Y=317931X+665.36063$	0.99978
12	鸡肾	0.2~8.0	$Y=213773X+12794.86965$	0.99974
13	带鱼	0.2~8.0	$Y=217718X-1125.63346$	0.99939
14	罗非鱼	0.2~8.0	$Y=243053X-5186.81175$	0.99930
15	青虾	0.2~8.0	$Y=126862X+3287.03213$	0.99962
16	对虾	0.2~8.0	$Y=169964X+1714.15139$	0.99971
17	花蛤	0.2~8.0	$Y=273874X+8751.63015$	0.99954
18	海螺	0.2~8.0	$Y=198277X-2372.63345$	0.99986
19	大闸蟹	0.2~8.0	$Y=171307X+303.23938$	0.99988
20	梭子蟹	0.2~8.0	$Y=231097X-2424.32477$	0.99955
21	鸡蛋	0.2~8.0	$Y=199407X-3720.95208$	0.99992
22	鸭蛋	0.2~8.0	$Y=192858X+5449.13456$	0.99874
23	鹌鹑蛋	0.2~8.0	$Y=206503X+5965.07988$	0.99876
24	鹅蛋	0.2~8.0	$Y=208906X-5448.35111$	0.99938
25	奶粉	0.2~8.0	$Y=155478X+3351.74445$	0.99982
26	调制乳	0.2~8.0	$Y=160959X+4836.03141$	0.99904
27	灭菌乳	0.2~8.0	$Y=259881X+2992.34972$	0.99812
28	发酵乳	0.2~8.0	$Y=267967X+2632.18509$	0.99970

定为方法的定量限(limits of quantitation, LOQ), 由于各基质计算 LOD 及 LOQ 稍有差异且差别不大, 在满足各基质的情况下统一 LOD 及 LOQ, 最终确定 PCP 在各基质中的 LOD 为 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , LOQ 为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 2.5.3 方法准确度与精密度

分别向肌肉(猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉)、肝脏(猪肝、牛肝、羊肝、鸡肝)、肾脏(猪肾、牛肾、羊肾、鸡肾)、鱼(带鱼和罗非鱼)、虾(青虾和对虾)、蟹(大闸蟹和梭子蟹)、贝类(花蛤和海螺)、蛋(鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋)、乳制品(灭菌乳、发酵乳、调制乳)和奶粉共 28 个基质的空白样品中分别进行低、中、高 3 水平的加标。根据 GB 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》对于禁用的化合物需进行 3 个添加水平的测定, 分别为 LOQ、2LOQ 和 10LOQ。每种加标样品平行测定 5 份, 每个加标水平重复 3 次, 分别考察 5 个平行样品的批内相对标准偏差和批间相对标准偏差。28 种基质中目标物的回收率和精密结果汇总情况见表 6。由表 6 可以看出, 不同基质在

表 6 不同基质中目标物的各水平加标回收率与精密结果汇总表  
Table 6 Summary table of spiked recovery rates and precision results of target substances at different levels in different matrices

序号	基质类型	平均回收率/%	批内 RSDs/%	批间 RSDs/%
1	猪肉	74.5~115.6	2.9~8.6	5.2~7.0
2	牛肉	81.3~104.3	1.3~8.1	3.2~7.5
3	羊肉	76.3~97.8	1.6~4.3	2.5~3.6
4	鸡肉	78.8~105.0	1.5~9.5	3.1~6.4
5	猪肝	64.5~102.0	1.5~8.9	11.7~13.1
6	牛肝	74.4~112.2	3.6~11.4	5.2~10.6
7	羊肝	81.3~94.0	1.6~3.8	2.0~3.5
8	鸡肝	81.4~100.1	1.6~8.6	2.6~4.7
9	猪肾	67.5~94.3	0.9~10.7	4.0~6.0
10	牛肾	76.9~88.6	0.4~4.5	3.1~4.7
11	羊肾	85.9~112.5	0.7~4.7	1.4~8.3
12	鸡肾	79.0~97.0	2.2~7.3	4.6~7.2
13	带鱼	80.3~110.2	4.3~6.7	5.0~6.5
14	罗非鱼	69.0~114.0	6.2~13.1	8.4~10.1
15	青虾	77.6~111.0	4.0~11.0	4.9~8.9
16	对虾	83.1~116.6	1.4~6.7	5.0~7.7
17	大闸蟹	92.5~113.8	1.8~3.3	2.1~2.9
18	梭子蟹	78.0~101.5	1.3~8.9	3.9~8.0
19	花蛤	77.6~103.5	2.8~7.6	4.3~7.3
20	海螺	72.8~119.0	1.3~7.0	2.2~6.8
21	鸡蛋	74.8~99.0	1.3~6.1	2.1~4.3
22	鸭蛋	73.1~98.0	1.4~6.6	2.4~4.5
23	鹌鹑蛋	73.0~98.8	1.3~6.2	2.1~4.5
24	鹅蛋	72.8~98.0	1.3~6.2	2.1~4.6
25	奶粉	75.9~106.0	2.7~8.5	4.2~8.3
26	调制乳	74.4~100.8	2.7~8.4	3.8~7.0
27	灭菌乳	86.8~115.3	0.4~9.5	1.4~7.9
28	发酵乳	86.8~115.3	0.8~6.2	1.3~5.3

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

LOQ、2LOQ 和 10LOQ 加标水平平均回收率均在 64.5%~119.0%, 批内、批间 RSDs 均小于 15%, 可以满足实验室检验检测的需求。由于各动物源性食品基质复杂且加标水平多样, 造成基质平均回收率及精密度略有差异。

为验证方法准确性, 实验室购买了由中国检验检疫科学院制作的猪肉冻干粉质控样品(货号: QC-RG-702)。五氯酚酸钠在猪肉冻干粉中的理论值为 18.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 按照 1:3 的比例复原后, 折算为鲜猪肉中 PCP 的理论含量为 4.20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 采用本方法实际测定值为 4.41  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , RSD 为 5%。结果表明, 按本方法得出的检测结果与理论设计值吻合。

### 2.5.4 实际样品检测

采用本方法对猪、牛、羊、鸡的肌肉、肝脏、肾脏及鱼、虾、蟹、贝类、牛奶和奶粉等 400 批次样品进行测定(每种基质 5 批次)样品进行了分析, 结果发现: 有 1 批羊肉样品中检出 PCP, 检出值分别为 7.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 1 批猪肝样品检出 PCP, 检出值为 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 1 批猪肉样品检出 PCP, 检出值为 6.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 1 批次鸡肉检出 PCP, 检出值为 2.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 4 批次乌鸡检出 PCP, 检出值分别为 8.4、4.5、27.0、43.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由于 PCP 具有蓄积作用, 上述基质中检出 PCP, 主要来源可能为接触了受污染的水源、土壤、食用受污染的植物以及人为的违法使用。

## 3 结论

本研究对 GB 23200.92—2016 进行修订研究, 将动物源性食品基质扩大到 28 种, 解决了基质覆盖低的问题; 针对不同食品基质的特性, 优化提取剂比例, 无需氮吹, 直接定容, 操作简单、回收率高, 精密度好, 解决难操作、回收率低的问题; 修改了仪器条件和参数, 解决部分基质干扰严重的问题。综上, 修订后的方法检测效率高、适用性强、准确度高, 为检验检测机构及企业提供了完善且实用的检测方法, 便于批量样品的快速、准确检测, 为市场监管部门更精准地把控食品安全风险提供了技术支撑。

### 参考文献

- [1] ZHANG XN, KANG H, PENG LZ, *et al.* Pentachlorophenol inhibits CatSper function to compromise progesterone's action on human sperm [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127493.
- [2] 张秀芹, 王玉晶, 李胤楠, 等. 动物源产品中五氯酚来源探讨及危害分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7840-7845.  
ZHANG XQ, WANG YJ, LI YN, *et al.* Discussion on source and hazard analysis of pentachlorophenol in animal-derived products [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(19): 7840-7845.
- [3] THOTA S, BEGUM R, KAUR G, *et al.* Pentachlorophenol mediated regulation of DAMPs and inflammation: *In vitro* study [J]. *Toxicology in Vitro*, 2022, 83: 105378.
- [4] World Health Organization International Agency. World Health

- Organization International Agency for research on cancer carcinogen list 2017 [EB/OL]. (2017-10-27) [2023-05-21]. <https://www.nmpa.gov.cn/xxgk/mtbd/20171030163101383.html>
- [5] 叶城县市场监督管理局. 关于不合格食品核查处置情况的通告(2023年第五期)[EB/OL]. (2023-11-23) [2024-05-22]. <http://www.xjyc.gov.cn/ycx/spypjg/202311/d115dc8a4ca6419d9612d137787ae776.shtml>  
Yecheng County Market Supervision Administration. Notice on the verification and disposal of unqualified food (No.5 of 2023) [EB/OL]. (2023-11-23) [2024-05-22]. <http://www.xjyc.gov.cn/ycx/spypjg/202311/d115dc8a4ca6419d9612d137787ae776.shtml>
- [6] 重庆市綦江区市场监督管理局. 重庆市綦江区市场监督管理局关于 2 批次不合格食品核查处置情况的通告(2025 年第 3 号)[EB/OL]. (2025-01-07) [2025-01-08]. [http://scjgj.cq.gov.cn/zz/qjq/zwgk/fdzdgnr\\_146781/jdjc\\_146793/spyp/jcgg/202501/t2025017\\_14054848.html](http://scjgj.cq.gov.cn/zz/qjq/zwgk/fdzdgnr_146781/jdjc_146793/spyp/jcgg/202501/t2025017_14054848.html)  
Market Supervision Administration of Qijiang District, Chongqing. Notice from the Market Supervision Administration of Qijiang District, Chongqing on the verification and disposal of two batches of unqualified food (No.3 of 2025) [EB/OL]. (2025-01-07) [2025-01-08]. [http://scjgj.cq.gov.cn/zz/qjq/zwgk/fdzdgnr\\_146781/jdjc\\_146793/spyp/jcgg/202501/t20250107\\_14054848.html](http://scjgj.cq.gov.cn/zz/qjq/zwgk/fdzdgnr_146781/jdjc_146793/spyp/jcgg/202501/t20250107_14054848.html)
- [7] 刘印平, 云鹏, 路杨, 等. 河北省淡水鱼中五氯酚钠的残留调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7642–7646.  
LIU YP, YUN P, LU Y, *et al.* Investigation on residue of sodium pentachlorophenol in freshwater fish in Hebei Province [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(20): 7642–7646.
- [8] 龚磊, 周陶鸿, 彭青枝, 等. 免疫层析法快速检测动物源性食品中五氯酚酸钠含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 888–893.  
GONG L, ZHOU TH, PENG QZ, *et al.* Rapid determination of sodium pentachlorophenolate in animal-derived foods by immunochromatography [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(3): 888–893.
- [9] MUNDEJA P, RAI MK, SAHU DK, *et al.* Determination of pentachlorophenol in environmental samples by spectrophotometry [J]. *Journal of Ravishankar University*, 2021, 34(1): 35–40.
- [10] HAO JC, GUANG YC, FEI X. Rapid determination of pentachlorophenol in water by pre column derivatization, solid phase extraction and gas chromatography [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2018, 10(5): 22–25.
- [11] 张文韬, 罗晓飞. 顶空固相微萃取-气相色谱法同时测定饮用水中 2,4-二氯酚、2,4,6 三氯酚、五氯酚[J]. 预防医学情报杂志, 2021, 37(8): 1159–1163.  
ZHANG WT, LUO XF. Simultaneous determination of 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in drinking water by headspace solid-phase microextraction gas chromatography [J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2021, 37(8): 1159–1163
- [12] 马成孝. 衍生气相色谱法测定水中 2,4,6-三氯酚、五氯酚[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(12): 14–16.  
MA CX. Determination of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in water by derivative gas chromatography [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2022, 40(12): 14–16.
- [13] 王孝生, 卢嘉, 孙军勇, 等. 硫酸二甲酯衍生化-顶空气相色谱法测定环境水样中 3 种氯酚[J]. 环境保护与循环经济, 2022, 40(9): 60–64, 83.  
WANG XS, LU J, SUN JY, *et al.* Determination of three chlorophenols in environmental water samples by derivatization with dimethyl sulfate headspace gas chromatography [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2022, 40(9): 60–64, 83.
- [14] 曲良娇, 凌莉, 梁素丹. 液液萃取-气相色谱-质谱内标法测定鸡肉中五氯酚及其钠盐残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(11): 1311–1314.  
QU LJ, LING L, LIANG SD. Determination of residual pentachlorophenol and its sodium salt in chicken meat by liquid-liquid extraction gas chromatography-mass spectrometry internal standard method [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2022, 32(11): 1311–1314.
- [15] YANG PH, CHEN XY. Etermination of pentachlorophenol in the soil of wetland of Poyang Lake by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis [C]. Madrid: 2017 4th International Conference on Future Energy, Environment, and Materials (FEEM 2017), 2017.
- [16] KYUNG JY, KIM YY, HWANG SM, *et al.* Comparative study of phenol and pentachlorophenol analysis methods in wastewater by SPME/GC-MS [J]. *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 2019, 22(3): 95–103.
- [17] ZENG T, YANG R, DENG FF, *et al.* Determination of residual pentachlorophenol in animal tissues by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Medical Pest Control*, 2019(3): 59–62.
- [18] 何雄, 周静峰, 汤海青. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定淡水鱼鱼肉中的五氯酚[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2096–2100.  
HE X, ZHOU JF, TANG HQ. Determination of pentachlorophenol in freshwater fish by solid phase extraction-gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2018, 9(9): 2096–2100.
- [19] 佟芳荪, 阚广磊, 张炜, 等. 一种采用气相色谱串联三重四级杆质谱检测食品中五氯酚含量的方法: 中国, CN111766321A[P]. 2024-04-09.  
TONG FD, KAN GL, ZHANG W. *et al.* A method for detecting the content of pentachlorophenol in food using gas chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry: China, CN111766321A [P]. 2024-04-09.
- [20] OU TC, GUO YF, CHEN SF, *et al.* Simultaneous determination of volatile phenols in water (phenol) 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol by high efficiency liquid chromatography [J]. *World Latest Medicine Information*, 2018, 18(20): 1–2.
- [21] 魏冬梅, 李会兰, 李玉勇, 等. 高效液相色谱法测定水样中 3 种氯酚类化合物[J]. 云南化工, 2023, 50(8): 79–82.  
WEI DM, LI HL, LI YY, *et al.* Determination of three chlorophenol compounds in water samples by high performance liquid chromatography [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023, 50(8): 79–82.
- [22] 林仰锋. 固相萃取-液相色谱法测定水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚实验的优化方案[J]. 城镇供水, 2021(1): 69–73.  
LIN YF. Optimization scheme for the determination of 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in water by solid-phase extraction liquid chromatography [J]. *City and Town Water Supply*, 2021(1): 69–73.
- [23] 王嘉琦, 曹英华, 朱琳娜, 等. HLB 固相萃取技术 HPLC 法测定地表水中 9 种酚类化合物[J]. 分析仪器, 2020(4): 38–41.  
WANG JQ, CAO YH, ZHU LN, *et al.* Detection of nine phenolic compounds in surface water by solid phase extraction with HPLC [J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(4): 38–41.
- [24] 娄晓祎, 徐依琳, 罗慧娟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定草鱼

- 和中华绒螯蟹中五氯酚酸钠残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 78–85.
- LOU XY, XU YL, LUO HJ, *et al.* Determination of pentachlorophenol sodium residues in *Ctenopharyngodon idella* and *Eriocheir sinensis* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 78–85.
- [25] 滕晓琳, 余灏. 优化高效液相色谱串联质谱法测定水产品中的五氯酚残留量[J]. 农业科技与信息, 2023(3): 154–156.
- TENG XL, YU H. Optimization of high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of residual pentachlorophenol in aquatic products [J]. Agricultural Science-Technology and Information, 2023(3): 154–156.
- [26] 曾议霆, 廖俊林, 杨春梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄喉中五氯酚酸钠的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3709–3714.
- ZENG YT, LIAO JL, YANG CM, *et al.* Determination of sodium pentachlorophenolate in yellow throat by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(9): 3709–3714.
- [27] 李志梅, 胡建刚, 赵超群, 等. 通过型固相萃取-液相色谱-串联质谱法快速测定鸡蛋中五氯酚、氟虫腈及7种雌激素[J]. 中国卫生检验杂志, 2023(20): 2437–2442.
- LI ZM, HU JG, ZHAO CQ, *et al.* Rapid determination of pentachlorophenol, fipronil, and 7 estrogens in eggs by solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2023(20): 2437–2442.
- [28] 田春霞, 金绍强, 朱炳祺, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱测定动物源食品中五氯酚的残留量[J]. 分析实验室, 2019, 38(4): 438–441.
- TIAN CX, JIN SQ, ZHU BQ, *et al.* Determination of pentachlorophenol residues food of animal origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(4): 438–441.
- [29] YAN XY, ZHAO QL, YAN ZY, *et al.* Determination of pentachlorophenol in seafood samples from Zhejiang Province using pass-through SPE-UPLC-MS/MS: Occurrence and human dietary exposure risk [J]. Molecules, 2023, 28: 6394.
- [30] 唐晓琴, 胡黎黎, 顾万江. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法测定猪肉中的五氯酚[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(2): 139–154.
- TANG XQ, HU LL, GU WJ. Determination of pentachlorophenol in pork by ultra high performance liquid chromatography quadrupole electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2018, 28(2): 139–154.
- [31] 蓝草, 欧阳少伦. TurboFlow 在线净化/液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定动物源性食品中五氯酚残留量[J]. 农产品加工, 2024(15): 65–69, 74.
- LAN C, OUYANG SL. Rapid determination of pentachlorophenol in animal-origin foods by TurboFlow on-line purification/liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Farm Products Processing, 2024(15): 65–69, 74.
- [32] 张书芬, 徐晓蓉, 穆应花, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法同时测定鱼肉样品中19种氯酚类化合物[J]. 分析化学, 2023, 51(7): 1179–1195.
- ZHANG SF, XU XR, MU YH, *et al.* Simultaneous determination of 19 kinds of chlorophenols in fish samples by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(7): 1179–1195.
- [33] 黄圣南, 陈贻钢, 王显龙, 等. 硫酸磺化-同位素内标稀释-超高效液相色谱-串联质谱法快速筛查农作物中五氯酚及其钠盐残留[J]. 化学分析计量, 2024, 33(11): 13–18, 73.
- HUANG SN, CHEN YG, WANG XL, *et al.* Rapid determination of pentachlorophenol and its sodium salt residues in crops by sulfuric acid sulfonation-isotope internal standard dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(11): 13–18, 73.
- [34] 吴芳海. 同位素内标法测定水产品中五氯酚残留量的研究[J]. 食品科技, 2024, 49(12): 328–332.
- WU FH. Determination of pentachlorophenol residues in aquatic products using isotope internal standard method [J]. Food Science and Technology, 2024, 49(12): 328–332.
- [35] 黄圣南, 刘冬妮, 王显龙, 等. 同位素内标稀释-UPLC/MS/MS 快速筛查五氯酚及其钠盐残留[J]. 中国口岸科学技术, 2024, 6(11): 67–73.
- HUANG SN, LIU DN, WANG XL, *et al.* Isotope internal standard dilution-HPLC/MS/MS rapid screening of pentachlorophenol and its sodium salt residual [J]. China Port Science and Technology, 2024, 6(11): 67–73.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)